

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Tomas Šalkus

Li^+ , $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ SUPERJONIKŲ STRUKTŪROS, ELEMENTINĖS SUDĖTIES IR
KRŪVININKŲ PERNAŠOS SAŠAJŲ TYRIMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2005 – 2009 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Konsultantas:

doc. dr. Algimantas Kežionis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Padėkos žodis

Nuoširdžiai dėkoju:

vadovui prof. Antanui Feliksui Orliukui už puikų vadovavimą;
konsultantui doc. Algimantui Kežioniui už vertingas konsultacijas ir pagalbą;
dr. Edvardui Kazakevičiui ir doc. V. Kunigėliui už bendradarbiavimą atliekant eksperimentus;
dr. A. Dindune, dr. Z. Kanepe ir dr. J. Ronis už ličio superjoninių medžiagų sintezę ir XRD spektrus;
dr. V. Kazlauskienei ir V. Miškiniui už XPS spektrus;
dr. D. Milčiui, dr. L. Pranevičiui ir dr. V. Širvinskaitei už YSZ sluoksnius;
dr. A. Selskienei ir dr. A. Selskiui už pagalbą tiriant keramikų paviršius SEM;
prof. L.J. Gauckler ir dr. U.P. Mücke už vadovavimą dirbiantis Šveicarijoje;
prof. W. Bogusz ir prof. J.R. Dygas už pagalbą stažuojantės Varšuvoje metu;
dr. M. Dudek ir dr. M. Bućko už pagalbą stažuojantis Krokuvoje;
dr. O. Bohnke už pagalbą stažuojantis Prancūzijoje ir LLTO keramikas;
Radiofizikos katedros darbuotojams;
šeimai už palaikymą.

Įvadas	6
1. Tyrimų apžvalga	15
1.1. Li^+ ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ superjonikų kristalinių struktūrų ypatumai	15
1.2. Ličio pernaša kietuosiuose elektrolituose	34
1.3. Sąryšiai tarp cheminės sudėties ir elektrinių savybių deguonies vakansijų laidinikuose	48
2. Darbo metodologija	52
2.1. Junginių su Li^+ jonų pernaša sintezė	52
2.2. Li^+ ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ laidžiųjų keramikų ir storųjų sluoksnių gamybos technologijos	56
2.3. Superjoninių medžiagų tyrimo metodai	66
3. Tyrimų rezultatai	83
3.1. Ličio laidžiųjų kietųjų elektrolitų kristalozstruktūriniai tyrimai	83
3.2. Li^+ superjonikų DTA ir TGA tyrimai	89
3.3. Keramikų gamybos technologija ir jų paviršiai	92
3.4. Li^+ laidžiųjų keramikų paviršių elementinė sudėtis	96
3.5. Relaksaciniai procesai Li^+ ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ superjonikuose	107
3.6. Cheminės sudėties ir elektrinių savybių sąsajos Li^+ laidžiuosiuose elektrolituose	137
3.7. Li^+ laidžiųjų keramikų ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ storųjų sluoksnių dielektrinės savybės	142
Išvados	148
Cituotos literatūros sąrašas	150

Įvadas

Tiriamoji problema ir darbo aktualumas.

Šiame darbe buvo gaminami ir tiriami Li^+ jonų ir deguonies vakansijų ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) kietieji elektrolitai. Ličio superjonikai gali būti naudojami kietakūniuose ličio jonų akumulatoriuose arba CO_2 dujų jutikliuose. Norint pagerinti šių prietaisų efektyvumą yra ieškoma superjonikų su kuo didesniu joniniu laidžiu ir kuo mažesne laidžio aktyvacijos energija. Viena iš galimybių šiam tikslui pasiekti yra modifikuoti $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ arba $\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ tipo ličio superjonines medžiagas, visiškai arba dalinai keičiant trivalentį M^{III} arba keturvalentį M^{IV} elementą kitais elementais. Tokiu būdu yra keičiamas judriųjų ličio jonų kiekis medžiagoje, o taip pat ir šių jonų judris. Deja, iš anksto prognozuoti naujo junginio joninio laidžio vertės, jo aktyvacijos energijos dydžio praktiškai yra neįmanoma, todėl vienas iš šio darbo tikslų buvo naujų ličio superjoninių junginių (SJ) paieška. Siekiant pasirinkto tikslo buvo pagaminta visa eilė naujų superjoninių junginių: $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ (taip pat gali būti užrašomas kaip $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$), $\text{LiCe}_2(\text{PO}_4)_3$ (kitaip $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$), $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$), $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,2, 0,3$), $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$. Be to aptiktos aukštos $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) junginių keramikų laidžio vertės, nors jau ir buvo žinomos anksčiau, skatino gilesnius šių medžiagų tyrimus aukštuosiuose elektrinių laukų dažniuose.

$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ kietieji elektrolitai yra naudojami kietosiose oksidinėse kuro gardelėse (anglų kalba *solid oxide fuel cells* – SOFC). Gardelę paprastai sudaro keturios funkcinės dalys: anodas, kietojo elektrolito membrana, katodas ir gardelių jungtis. SOFC keramikinė membrana turi pasižymėti šiomis savybėmis: dideliu tankiu, žema elektroninio laidumo sando verte ir kuo didesniu deguonies vakansijų sąlygotu laidžiu. Šiuos reikalavimus geriausiai tenkina $\text{ZrO}_2-8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (angl. *ytria stabilized zirconia* – YSZ) $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$

kietasis elektrolitas. Beje, norint, kad kuro gardelė efektyviai veiktų temperatūrose žemesnėse negu 900 K, būtina mažinti membranos storį. Šiame darbe mikroninių storių ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 sluoksniai buvo pagaminti magnetroninio dulkinimo metodu ir ištirtas jų joninis laidis. Anodo (kuro elektrodo) funkcija visai kitokia – SOFC anoduose turėtų efektyviai vykti kuro oksidacijos reakcija. Jie turi būti porėti, kad link reakcijos vietos lengvai galėtų patekti kuras (metano, vandenilio dujos) bei geri joniniai ir elektroniniai laidininkai. Siekiant pagaminti SOFC anodą su kuo mažesne poliarizacine varža purškimo pirolizės metodu buvo suformuoti Ni-CGO kompozitiniai sluoksniai. Po skirtingo šių sluoksnių temperatūrinio apdorojimo buvo ištirtos jų elektrinės savybės. Tokiu būdu gaminant plonus sluoksnius yra įmanoma kontroliuoti susidarančių kristalitų dydį nuo kelių iki kelių šimtų nanometrų. Informacija apie nanometrinių matmenų Ni-CGO sluoksnių gamybos technologiją yra skurdi, o jų elektrinės savybės iki šiol nebuvo tyrinėtos. SOFC katodams gaminti paprastai yra naudojamos $La_{1-x}Sr_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF) medžiagos.

Superjoninių junginių elektrinės savybės buvo tiriamos kompleksinės varžos spektroskopijos metodu elektrinių laukų dažniuose nuo 1 iki 10^9 Hz. Be minėtų kompleksinės varžos tyrimų, bandinių kristalinė struktūra buvo nustatoma Rentgeno spindulių difrakcijos (angl. *X-ray diffraction* – XRD) metodu, atliekama temperatūrinė medžiagų analizė (angl. *differential thermal analysis* – DTA, *differential scanning calorimetry* – DSC, *thermogravimetric analysis* – TGA). Pagamintų keramikų paviršiai buvo tiriami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), atliekama elektronais sužadintų charakteringų Rentgeno spindulių spektroskopija (angl. *energy dispersive X-ray* – EDX) ir Rentgeno spinduliais sužadintų fotoelektronų spektroskopija (angl. *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS). Platus naudotų metodikų spektras leidžia nustatyti superjoninių medžiagų elementinės sudėties ir bandinių paruošimo technologinių sąlygų įtaką jų elektrinėms savybėms.

Pagrindinis disertaciniam darbui iškeltas **tikslas** buvo išsiaiškinti Li^+ laidžiųjų keramikų ir $V_O^{\bullet\bullet}$ laidžiųjų sluoksnių elementinės sudėties,

mikrostruktūros ir elektrinių savybių sąsajas. Siekiant šio tikslo buvo sprendžiami tokie **uždaviniai**:

1. Pagaminti naujas Li^+ laidžiąsias keramikas, keičiant $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_x\text{Ce}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemose stochiometrijos parametrus x ir y bei keramikų gamybos technologines sąlygas (kepinimo temperatūrą ir trukmę).
2. Ištirti minėtų keramikų mikrostruktūrą, temperatūrinį stabilumą ir elektrines savybes plačiuose elektrinių laukų dažnių ir temperatūrų intervaluose.
3. Purškimo pirolizės metodu pagaminti skirtingos mikrostruktūros Ni-CGO sluoksnius ir ištirti jų elektrines savybes.
4. Ištirti YSZ storųjų sluoksnių, pagamintų magnetroninio dulkinimo metodu, technologinių sąlygų įtaką elektrinėms jų savybėms.

Darbo naujumas.

1. Nustatytos optimalios Li^+ laidžiųjų keramikų technologinės gamybos sąlygos.
2. Siekiant išsiaiškinti monazinto struktūros $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ laidumo tipą buvo atliktas naujas ir iki šiol neaprašytas eksperimentas – pakėlus bandinio temperatūrą veikiant jį elektriniu lauku Rentgeno emituotų fotoelektronų spektroskopijos metodu buvo matuojamas Li^+ jonų koncentracijos keramikos paviršiuje kitimas.
3. Pirmą kartą ištirta minėtųjų Li^+ SJ stochiometrijos faktorių ir keramikų mikrostruktūros įtaka jų kristalitiniam ir tarpkristalitiniam laidumams bei superjoninių fazinių virsmų temperatūrai.
4. Pirmą kartą ištirta Ni-CGO sluoksnių mikrostruktūros įtaka jų poliarizacinei varžai.

Disertacijos gynimui yra pateikiami šie **ginamieji teiginiai**:

1. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje įvykdžius dalinius $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Sc}^{3+} + \text{Li}^+$ arba $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+ + \text{Ti}^{4+}$ pakeitimus, o $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje dalinį pakeitimą $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$ didėja tokių SJ joninis laidis.

2. Keičiant $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemų stochiometrijos faktorius x ir y yra keičiama superjoninių fazinių virsmų, vykstančių šiose medžiagose, temperatūra.

3. Ni-CGO sluoksnių gamybos technologinių sąlygų kaita keičia sluoksnių mikrostruktūrą bei SOFC anodo poliarizacinę varžą.

Praktiniu požiūriu disertacija yra **reikšminga** tuo, kad joje ištirti Li^+ SJ yra naudojami CO_2 dujų jutikliuose arba kietakūniuose Li^+ jonų akumulatoriuose, o $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ laidininkai – SOFC. Be to, riamiantis tyrimo rezultatais galima parinkti optimalias jų gamybos sąlygas.

Darbo metu gauti rezultatai buvo publikuoti šiuose į ISI sąrašą įtrauktuose moksliniuose straipsniuose:

1. D. Milčius, L.L. Pranevičius, V. Širvinskaitė, T. Šalkus, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, Formation and characteristics of thin films of ZrO_2 -8mol % Y_2O_3 solid electrolytes, *Solid State Phenomena* **97-98**, 153–158 (2004).
2. E. Kazakevičius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Orliukas, A. Kežionis, and T. Šalkus, Impedance spectra of $\text{Li}_{1.3}\text{Sc}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte ceramics in a broad frequency range, *Solid State Ionics* **176**, 1743–1746 (2005).
3. T. Šalkus, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, J. Miskinis, V. Kazlauskienė, L.J. Gauckler, U.P. Mucke, and A.F. Orliukas, Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ and $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ ceramics, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 106204 (2007).
4. E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, and A.F. Orliukas, Electrical properties of monazite-type superionic ceramics in the 10^6 – $1.2 \cdot 10^9$ Hz frequency range, *Lithuanian Journal of Physics* **47** (3), 315–319 (2007).
5. T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Určinskas, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, Lithium ion conductors in the system $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.1 \div 0.3, y=0.07 \div 0.21$), *Solid State Ionics* **178**, 1282–1287 (2007).

6. U.P. Muecke, K. Akiba, A. Infortuna, T. Salkus, N.V. Stus, and L.J. Gauckler, Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* **178**, 1762–1768 (2008).
7. E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Selskienė, and A. Selskis, La-doped $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramics, *Solid State Ionics* **179**, 51–56 (2008).
8. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Určinskas, E. Kazakevičius, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, and J. Miškinis, Synthesis, structure and electrical properties of $\text{Li}_{1+x+y}\text{Sc}_x\text{Y}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.15-0.3$, $y = 0.01-0.15$) ceramics, *Solid State Ionics* **179**, 159–163 (2008).

Straipsniai kituose recenzuojamuose moksliniuose žurnaluose:

1. D. Milčius, L.L. Pranevičius, V. Širvinskaitė, T. Šalkus, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, Electrical properties of thin films of $\text{ZrO}_2-8 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ solid electrolytes, *Lithuanian Journal of Physics* **43** (5), 395–401 (2003).
2. A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, E. Kazakevičius, A. Kežionis, L. Jucius, T. Šalkus, and A. Orliukas, Synthesis and electrical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (where $x=0.1-0.3$) solid electrolyte ceramics, in: *Engineering Materials & Tribology *2004, Materials of the XII-th International Baltic Conference* (Riga, 2004) pp. 51–55.
3. A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Salkus, A. Kežionis, E. Kazakevičius, and A.F. Orliukas, Characterisation and impedance spectroscopy of $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (where $x=0-2$) solid electrolyte ceramics, *The Journal for Inorganic Phosphorus Chemistry, Phosphorus Research Bulletin* **19**, 124–129 (2005).
4. T. Šalkus, E. Kazakevičius, V. Kunigėlis, L. Jucius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, B. Bleiber, H.-J. Lang, and A.F. Orliukas, Technology and electrical properties of $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (where $x = 0 \div 2$) superionic materials, *Lithuanian Journal of Physics* **45** (4), 257–262 (2005).

5. T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, Synthesis, structure, and electrical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics, *Lithuanian Journal of Physics* **46** (3), 361–366 (2006).
6. T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, E. Kazakevičius, L.J. Gauckler, U.P. Mucke, and A.F. Orliukas, Electrical properties of lithium-conducting solid electrolyte ceramics, *Lithuanian Journal of Physics* **46** (4), 483–488 (2006).
7. O. Bohnke, J. Emery, A. Orliukas, T. Salkus, and J.C. Badot, Analysis of conductivity and NMR measurements in $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ fast Li^+ ionic conductor: evidence for correlated Li^+ motion, in: *Proceedings of the 10th Asian Conference on Solid State Ionics Advanced Materials for Emerging Technologies* (Kandy, Sri Lanka, 2006) pp. 42–53.
8. U.P. Muecke, K. Akiba, T. Salkus, N. Stus, and L.J. Gauckler, Electrochemical performance of Ni-CGO nano-grained thin film anodes for micro SOFCs, *ECS Transactions* **7**, 1617–1621 (2007).

Disertacijos rezultatai aprobuoti 20 tarptautinių ir nacionalinių konferencijų:

1. D. Milčius, L.L. Pranevičius, V. Širvinskaitė, T. Šalkus, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, Formation and characteristics of thin films of ZrO_2 -8 mol % Y_2O_3 solid electrolytes, in: *6th International Conference Self-formation Theory and Applications, Abstracts*, Vilnius, Lithuania, November 26–28 2003, 49.
2. T. Šalkus, A.F. Orliukas, L. Jucius, E. Kazakevičius, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, Structure and electrical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (where $x = 0.1, 0.2, 0.3$) ceramics, in: *International Conference on Structure and Spectroscopy, Programme and Abstracts*, Vilnius, Lithuania, September 23–26 2004, P7.
3. O. Bohnke, A. Orliukas, T. Salkus, J.C. Badot, and J. Emery, Electrical properties of the fast Li^+ ionic conductor $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ investigated by ac

- impedance spectroscopy, in: *Theodor Grotthuss electrochemistry conference, Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, June 5–8 2005, 94.
4. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, L. Jucius, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, V. Kunigėlis, and E. Kazakevičius, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ superjonikų gamybos technologija ir jų elektrinės savybės, in: *36-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Programa ir pranešimų tezės*, Vilnius, Lithuania, 12–14 June 2005, 22.
 5. A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Salkus, A. Kežionis, E. Kazakevičius, and A.F. Orliukas, Characterisation and impedance spectroscopy of $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (where $x=0-2$) solid electrolyte ceramics, in: *5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials, Book of Abstracts*, Kasugai, Japan, 6–8 September 2005, 63.
 6. T. Salkus, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, Fabrication and electrical properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte ceramics, in: *8th International Meeting “Fundamental problems of solid state ionics”, Proceeding of Meeting*, Chernogalovka, Russia, 13–16 June 2006, 67–68.
 7. T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, V. Kunigėlis, and A.F. Orliukas, Electrical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ce}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (where $x=0.1..0.3$) ceramics, in: *8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 23–27 May 2007, 48.
 8. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Určinskas, E. Kazakevičius, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, and J. Miškinis, Synthesis, structure and electrical properties of $\text{Li}_{1+x+y}\text{Sc}_x\text{Y}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ (where $x=0.15-0.3$, $y=0.01-0.15$) ceramics, in: *8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 23–27 May 2007, 123.
 9. E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Selskienė, and A. Selskis, Electrical

- conductivity dispersion in La-doped $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramics, in: *8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 23–27 May 2007, 24.
10. O. Bohnke, A. Orliukas, T. Salkus, J.C. Badot, and J. Emery, Dynamics in the fast Li^+ ionic conductor $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ investigated by ac impedance spectroscopy, in: *International Workshop on “Ion dynamics and relaxation in ion conducting disordered solids”*, Le Mans, France, 26–29 Mars 2007.
 11. E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, and A.F. Orliukas, Monazito struktūrinio tipo keramikų elektrinės savybės ($10^6 - 1.2 \cdot 10^9$) Hz dažnių diapazone, in: *37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Programa ir pranešimų tezės*, Vilnius, Lithuania, June 11–13 2007, 141.
 12. E. Kazakevicius, A.F. Orliukas, T. Salkus, A. Kezionis, V.V. Bilanchuk, A.P. Kokhan, and I.P. Studeniak, Electrical and electrochemical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic system, in: *Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems*, Uzhgorod, Ukraine, 12–13 November 2007, 28–30.
 13. A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus, R.Yu. Buchuk, I.P. Prits, V.V. Panko, and I.P. Studeniak, Peculiarities of electrical and optical properties of polycrystalline $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic conductors, in: *Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems*, Uzhgorod, Ukraine, 12–13 November 2007, 31–32.
 14. U.P. Muecke, K. Akiba, T. Salkus, N. Stus, and J.L. Gauckler, Electrochemical performance of Ni-CGO nano-grained thin film anodes for micro SOFCs, in: *10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-X)*, Nara, Japan, 3–8 June 2007, doi: 10.1149/1.2729269
 15. A.F. Orliukas, T. Salkus, E. Kazakevicius, A. Kezionis, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, Fabrication and characterization of some Li^+ conducting phosphates, in: *9th International Meeting “Fundamental*

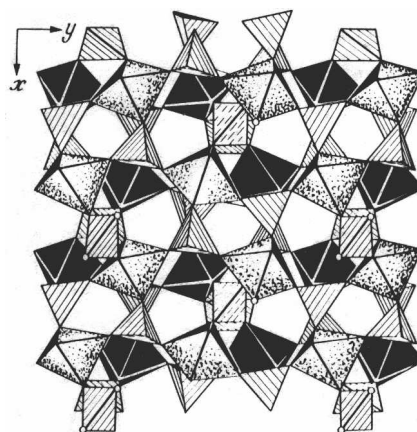
- Problems of Solid State Ionics*”, *Proceeding of Meeting*, Chernogalovka, Russian Federation, June 24–27 2008, 274.
16. A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Actinsh, T. Salkus, A. Kezionis, E. Kamarauskas, and A.F. Orliukas, Synthesis, structure and electrical properties of $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$; $y = 0; 0.1$) solid electrolyte ceramics, in: *International Baltic Sea Region conference Functional materials and nanotechnologies 2008, Book of Abstracts*, Riga, Latvia, April 1–4 2008, 51.
 17. T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, V. Jonkus, E. Kazakevičius, I.P. Studeniak, and A.F. Orliukas, Structure and electrical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ ceramics, in: *Lithuanian – French – Ukrainian Workshop on Materials for Functional Elements of Solid State Ionics, Programme and Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 13 October 2008, 9.
 18. A. Kežionis, E. Kazakevičius, T. Šalkus, and A. Orliukas, All-purpose impedance spectrometer, in: *Lithuanian – French – Ukrainian Workshop on Materials for Functional Elements of Solid State Ionics, Programme and Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 13 October 2008, 10.
 19. A. Orliukas, T. Šalkus, O. Bohnke, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, E. Kazakevičius, V. Kunigėlis, and I.P. Studeniak, Fabrication and characterisation of $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2, 1.0$) solid electrolyte ceramics, in: *Lithuanian – French – Ukrainian Workshop on Materials for Functional Elements of Solid State Ionics, Programme and Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 13 October 2008, 12.
 20. I.P. Studeniak, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, Yu.A. Minets, A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, and T. Salkus, Compositional variation of electrical conductivity and optical parameters of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic mixed crystals, in: *Lithuanian – French – Ukrainian Workshop on Materials for Functional Elements of Solid State Ionics, Programme and Book of Abstracts*, Vilnius, Lithuania, 13 October 2008, 14.

1. Tyrimų apžvalga

Šiame skyriuje yra apžvelgiamos NASICON tipo $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (čia: M^{IV} – keturvalentis, o M^{III} – trivalentis cheminis elementas) ir perovskito tipo $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ superjoninių medžiagų kristalinės struktūros bei elektrinės savybės. Analizuojami NASICON struktūrinio tipo medžiagose vykstančių fazinių virsmų į superjoninę fazę metu vykstantys struktūros pokyčiai, lemiantys didelį medžiagos joninio laidumo atsiradimą ir elemento M kaitos įtaka joniniam SJ laidumui. Apžvelgiamos deguonies vakansijų laidininkų ZrO_2 ir CeO_2 , legiruočių įvairiais kitais oksidais, kristalinių struktūrų ypatumai, parodoma priemaišų kiekio įtaka deguonies vakansijų laidumui šių superjonikų keramikose.

1.1. Li^+ ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ superjonikų kristalinių struktūrų ypatumai

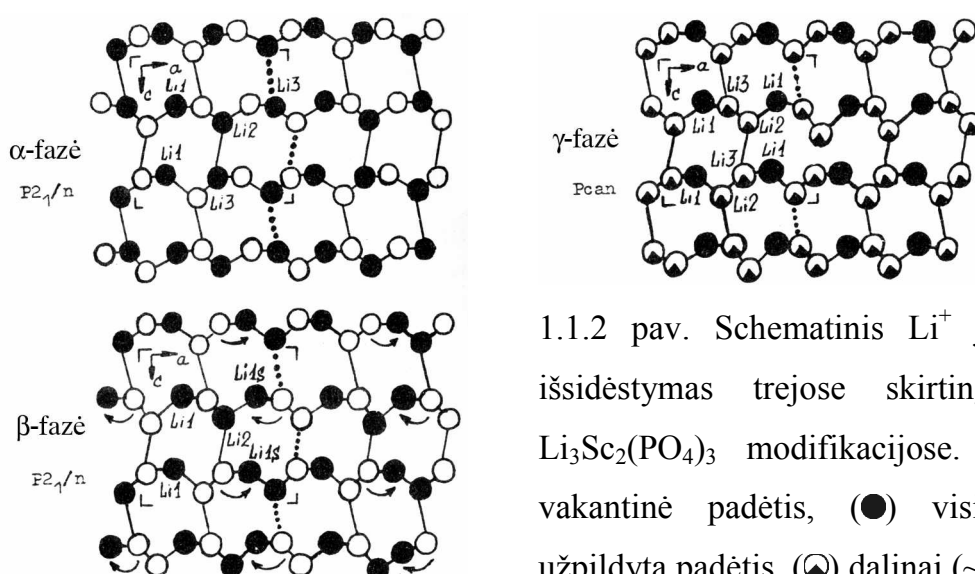
$\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (čia: $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$) superjoninių junginių struktūra priklauso NASICON struktūrų grupei [1-3]. Šių medžiagų karkasą sudaro $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}_{\infty\infty\infty}$ blokai (1.1.1 pav.). Kiekvieną bloką sudaro PO_4 tetraedrai ir MO_6 oktaedrai, sujungti bendromis viršūnėmis. Kiekvienas PO_4 tetraedras yra sujungtas su keturiais MO_6 oktaedrais, o kiekvienas MO_6 oktaedras – su šešiais PO_4 tetraedrais. Toks karkasas suformuoja trimatį tuščios erdvės tinklą, kuris yra užpildytas neigiamą krūvį kompensuojančiais Li^+ jonais. Taigi tokios struktūros medžiagos turėtų būti joniniai laidininkai [3].



1.1.1 pav. $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}_{3\infty}$ karkasas [3].

Aukštatemperatūre Rentgeno analizė parodė, kad temperatūrų intervale nuo 290 K iki 600 K $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ medžiagoje vyksta du faziniai virsmai – $\alpha \leftrightarrow \beta$ ir $\beta \leftrightarrow \gamma$ [2-4]. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ α fazėje priklauso monoklininei singonijai (erdvinė simetrijos grupė $\text{P}2_1/\text{n}$). $\alpha \leftrightarrow \beta$ fazinis virsmas vyksta esant ~ 460 K

temperatūrai. Jo metu kristalo simetrija nesikeičia. Pagrindinį atominių α ir β - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ kristalo struktūrų skirtumą lemia Li^+ jonų pasiskirstymas. $\beta \Leftrightarrow \gamma$ fazinis virsmas yra susijęs su $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}_{3\infty}$ karkaso simetrizacija. Šis fazinis virsmas vyksta esant ~ 518 K temperatūrai. γ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ priklauso rombinei singonijai (erdvinė simetrijos grupė Pcan). γ $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ fazė yra laikoma superjonine. Reikia pažymėti, kad vykstant minėtiems faziniams virsmams $2\text{ScO}_6-2\text{PO}_4$ fragmentai nekinta, o Li^+ jonai pasiskirsto taip, kaip yra parodyta 1.1.2 pav. [2].



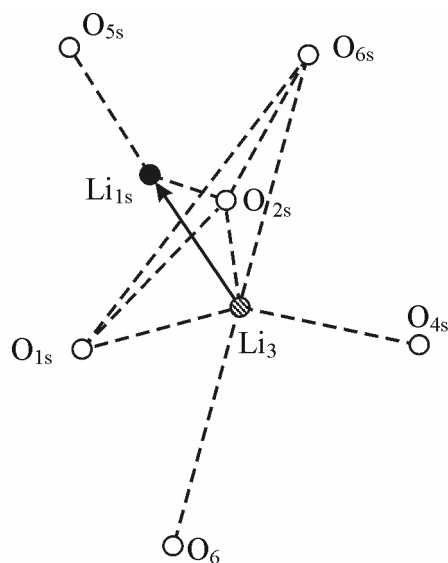
1.1.2 pav. Schematinis Li^+ jonų išsidėstymas trejose skirtingose $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ modifikacijose. (\circ) vakantinė padėtis, (\bullet) visiškai užpildyta padėtis, (\odot) dalinai ($\sim 1/4$) užpildyta padėtis [2].

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ struktūra yra identiška $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ junginio struktūrai. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ kristaluose struktūriniai $\alpha \Leftrightarrow \beta$ ir $\beta \Leftrightarrow \gamma$ faziniai virsmai vyksta esant ~ 450 K ir ~ 523 K temperatūroms [5]. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ elementariosios kristalinės gardelės (EKG) parametrai yra parodyti 1.1.1 lentelėje [2].

1.1.1 lentelė. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ EKG parametrai.

Junginys	$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$			$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$			
	<i>T</i>	293 K	473 K	573 K	293 K	513 K	573 K
Modifikacija		α – fazė	β – fazė	γ – fazė	α – fazė	β – fazė	γ – fazė
<i>a</i>		8,853(2)	8,858(1)	8,828(1)	8,562(2)	8,588(1)	8,592(2)
<i>b</i>		12,273(2)	12,327(2)	12,399(2)	12,005(3)	12,112(2)	12,129(2)
<i>c</i>		8,802(2)	8,816(1)	8,823(1)	8,612(2)	8,638(1)	8,637(1)
γ		90,00(2)	90,00(2)	-	90,51(2)	90,19(2)	-
Erdvinė simetrijos grupė		$P2_1/n$	$P2_1/n$	Pcan	$P2_1/n$	$P2_1/n$	Pcan

Detaliau panagrinėkime fazinius virsmus, vykstančius $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ kristaluose. Li^+ jonai α fazėje pasiskirsto $\text{Li}(1, 2, 3)$ neekvivalenčiose energinėse padėtyse. Toks Li^+ jonų pasiskirstymas apsunkina jų migraciją, nes visos jiems skirtos padėtyse α fazėje yra užimtos, t.y. jų užimtumo koeficientas yra lygus vienetui. Beje, joninį laidį Li^+ SJ nusako judriųjų Li^+ jonų tankis ir jų judris. $\beta \leftrightarrow \gamma$ fazinis virsmas yra susijęs su FeO_6 bei PO_4 poliedrų simetrizacija, kurio metu atsiranda nauja energinė $\text{Li}(1s)$ padėtis, susijusi su energine $\text{Li}(1)$ padėtimi. Tai skatina jonų migraciją $\text{Li}(3) \rightarrow \text{Li}(1s)$ energinėse padėtyse. Ši energinių padėčių kaita vyksta per O-O ryšių „langą“, kurį sudaro energinės $\text{O}(1s)$, $\text{O}(2s)$, $\text{O}(6s)$ padėtyse. Anijoninė energinių $\text{Li}(3)$ ir $\text{Li}(1s)$ padėčių apsuptis yra pavaizduota 1.1.3 pav. γ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ EKG padidėja Li^+ jonų tankis, sąlygojantis σ vertės padidėjimą [2-3, 5].



1.1.3 pav. γ fazės $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ energinių $\text{Li}(1s)$ ir $\text{Li}(3)$ padėčių anijoninės apsupties kristalografinėje (001) plokštumoje projekcija [1].

Kaip ir daugelyje SJ, taip ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ bei $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ $\beta \leftrightarrow \gamma$ fazinis virsmas yra tvarkos-netvarkos ir žeminant temperatūrą jam įvykus netvarki Li dalinė gardelė susitvarko, arba, kitais žodžiais tariant, ličio „joninis skystis“ kristalizuojasi. Tačiau kai kuriais atvejais tvarkos-netvarkos fazinis virsmas SJ nėra stebimas žeminant temperatūrą beveik iki 0 K. Šiuo atveju netvarki ličio dalinė gardelė žeminant temperatūrą stiklėja. Toks reiškinys buvo aptiktas $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje Sc^{3+} katijoną dalinai pakeitus Fe^{3+} katijonu. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ struktūrinė analizė parodė, kad $x = 0,4 \div 1,6$ intervale jau esant 293 K temperatūrai kristaluose formuojasi tiek monoklininė, tiek ir

rombinė fazė, o bandiniai, kurių $1,6 \leq x \leq 1,8$ priklauso tik rombinei singonijai [3, 6]. Iš kombinacinės sklaidos eksperimentų buvo nustatyta, kad šios sistemos bandiniuose, kuriuose $x = 0,8 \div 1,2$, ličio dalinė gardelė išlieka netvarki netgi skysto azoto temperatūroje [7]. Taigi dalinis pakeitimas $\text{Sc} \rightarrow \text{Fe}$ yra analogiškas bandinio temperatūros pakėlimui, t.y. faziniai virsmai tokiose medžiagose vyksta esant žemesnėms temperatūroms, nei tiek $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, tiek ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, o kai $x = 0,4 \div 1,3$ tvarkos-netvarkos fazinis virsmas nestebimas, o ličio dalinė gardelė stiklėja [3, 6].

Buvo parodyta, kad į $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ galima įterpti papildomų Li^+ jonų, kai tuo tarpu medžiagos struktūra nepasikeičia [8]. Elektrocheminio jonų įterpimo būdu buvo sukurti $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, kai $x = 0-0,18$.

Neutronų difrakcijos metodu buvo parodyta, kad $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje dalį Sc^{3+} pakeitus Ti^{4+} arba Zr^{4+} jonais litis netvarkiai pasiskirsto jau esant kambario temperatūrai, t. y. $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ junginiai yra superjoninės modifikacijos [9]. Tai patvirtina ir rentgenostruktūriniai tyrimai – šių medžiagų, kaip ir $\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (kai $T > 518 \text{ K}$), jau esant 300 K temperatūrai erdvinė simetrijos grupė yra Pca .

$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ esant kambario temperatūrai priklausomai nuo jo sintezės sąlygų gali būti romboedrinės NASICON arba monoklininio $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ modifikacijos [10]. Pastaroji modifikacija pasižymi tomis pačiomis kristalinėmis ypatybėmis kaip ir $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: žemiau 360 K yra monoklininės α -fazės, tarp 360 ir 368 K – monoklininės β -fazės, o virš 368 K – ortorombinės γ -fazės kristalai. Rentgeno difrakcijos tyrimus patvirtina temperatūrinė šių medžiagų analizė. Abu faziniai virsmai šioje medžiagoje yra grįžtami. Dalį indžio pakeitus cirkonio katijonais sistemoje $\text{Li}_{3-2x}(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ (kai $x > 0,05$) jau esant kambario temperatūrai yra stabilizuojama superjoninė γ -fazė [10].

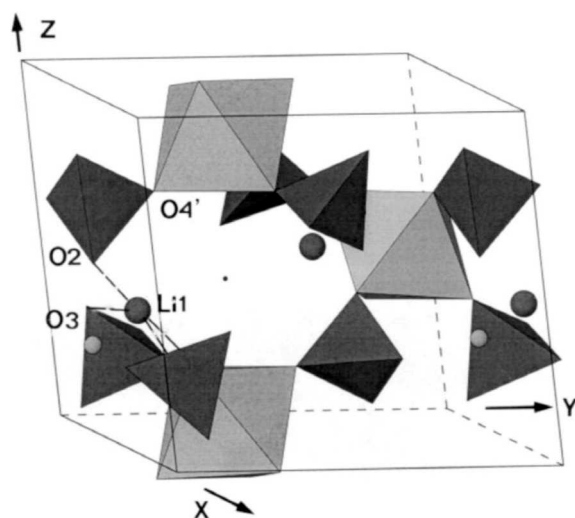
$\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (čia: $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ge}$) savo kristaline struktūra yra labai panašūs į $\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Šių medžiagų karkasą sudaro MO_6 oktaedrai, viršūnėmis sujungti su PO_4 tetraedrais. Susidarančios karkaso struktūroje

ertmės yra žymimos M' ir M'' . Dažniausiai šios medžiagos kristalizuojasi kaip romboedrinės simetrijos kristalai (erdvinė simetrijos grupė $R\bar{3}c$) ir turi tipišką NASICON tipo struktūrą, analogišką $Fe_2(SO_4)_3$ stuktūrai [3, 11-15].

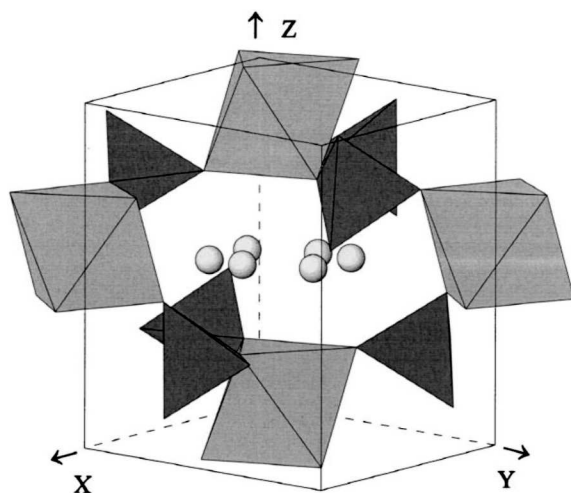
$LiZr_2(PO_4)_3$ junginyje temperatūrų intervale nuo 300 iki 600 K yra stebimi du faziniai virsmai [3]: $\alpha-LiZr_2(PO_4)_3 \xrightarrow{318-328\text{ K}} \beta-LiZr_2(PO_4)_3 \xrightarrow{553\text{ K}} \gamma-LiZr_2(PO_4)_3$.

Autoriai [3, 16] teigia, kad $\alpha-LiZr_2(PO_4)_3$ priklauso monoklininei singonijai. Autoriai [17] šios medžiagos Rentgeno spektrų neindeksavo (t.y. nenustatė $h k l$ parametrų, atitinkančių spektro maksimumus), tačiau darė prielaidą, kad $LiZr_2(PO_4)_3$ gali būti triklininės singonijos. Atlikus tikslesnę rentgeninę analizę buvo parodyta, kad $\alpha-LiZr_2(PO_4)_3$ yra triklininės singonijos [15]. $\alpha \rightarrow \beta$ fazinio virsmo metu šio fosfato simetrija pasikeičia į romboedrinę (e.s.g. $R\bar{3}c$), o $\beta \rightarrow \gamma$ fazinio virsmo metu kristalų simetrija nesikeičia. Įvairiuose šaltiniuose yra nurodoma skirtinga $\alpha \rightarrow \beta$ fazinio virsmo temperatūra. Skirtingai nei [3], autoriai [15] teigia, kad šis fazinis virsmas vyksta 328-333 K temperatūrų intervale, o išauginti monokristalai jau esant kambario temperatūrai yra romboedrinės simetrijos [18]. Autoriai [19] parodė, kad $LiZr_2(PO_4)_3$ keramikos kristalaitai esant kambario temperatūrai priklauso romboedrinei singonijai. Šie skirtumai yra gaunami parinkus skirtingas keramikų gamybos technologines sąlygas, kas greičiausiai sąlygoja atsirandančius nedidelius mechaninius įtempimus keramikose, lemiančius fazinio virsmo temperatūrą. Taigi šis pavyzdys iliustruoja, kad keramikų gamybos technologinės sąlygos gali ženkliai įtakoti keramikų kristalitų kristalinę struktūrą, o šių sąlygų tinkamas parinkimas ir buvo vienas iš šio darbo uždavinių.

Detaliai $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ triklininė (esant kambario temperatūrai) ir romboedrinė (423 K) modifikacijos buvo ištirtos neutronų difrakcijos metodu dviejuose M. Catti ir kt. darbuose [20, 21]. $\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ kristalinėje gardelėje Li statistiškai pasiskirsto dvejose energinėse padėtyse, kurių užimtumo koeficientai yra 0,71 (Li1) ir 0,29 (Li2). Li1 ir Li2 yra atskirtos PO_4 tetraedro siena (1.1.4 pav.) ir NASICON karkasinėje struktūroje užima tik pusę M' ertmių. Pastarosios dvi aplinkybės riboja ličio judrį [20]. Visai kitokia situacija susidaro romboedrinėje $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ modifikacijoje. Šiuo atveju Li jonai didelėje M' ertmėje netvarkiai pasiskirsto, užimdami šešias galimas padėtis



1.1.4 pav. $\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ struktūra [20].



1.1.5 pav. Netvarkus Li^+ jonų pasiskirstymas romboedrinėje $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ struktūroje [21].

(1.1.5 pav.), be to visos M' ertmės gali būti užpildomos. Taigi $\alpha \rightarrow \beta$ fazinis virsmas turi tvarkos-netvarkos fazinio virsmo pobūdį. Netvarki ličio tetraedrinė apsuptis ir didelis neužimtų padėčių, į kurias gali patekti Li^+ jonas, kiekis paaiškina palyginus didelį Li^+ judrį $\beta\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje [21, 22].

$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje yra galimi Zr^{4+} katijono pakeitimai trivalenčiais bei penkiavalenčiais katijonais – Sc^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} [23-25]. [23, 25] darbuose buvo parodyta, kad jau esant kambario temperatūrai apie 10 % $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ kristalitų yra romboedrinės singonijos, o vykdant Zr^{4+} dalinį pakeitimą kitais katijonais triklininės fazės junginyje mažėja. Pavyzdžiui,

pakeitus tik 1 % Zr^{4+} katijonų $LiZr_2(PO_4)_3$ junginyje Nb^{5+} katijonais susidariusių romboedrinės fazės kristalitų yra 27 %, Ta^{5+} katijonais – 52 %, Sc^{3+} – 41 %, In^{3+} – 57 %, Y^{3+} – 59 % [25]. 10 % Zr^{4+} katijonų $LiZr_2(PO_4)_3$ junginyje pakeitimas kitais katijonais lemia vien tik romboedrinės fazės formavimąsi. Zr^{4+} keičiant penkiavalenčiais katijonais yra sukuriama ličio jonų vakansijos, kurios pasižymi netgi didesniu judriu nei katijonai tarpmazgiuose, kurių kiekis yra padidinamas Zr^{4+} keičiant trivalenčiais katijonais [23]. Rentgeno spindulių bei neutronų difrakcijos metodais ištyrus $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ sistemą buvo parodyta, kad kai $0 \leq x \leq 0,5$ formuojasi $LiZr_2(PO_4)_3$ analogiškos struktūros junginiai – kai temperatūros yra aukštos gaunami romboedrinės simetrijos kristalaitai (erdvinė simetrijos grupė $R\bar{3}c$), kurių simetrija pažeminus temperatūrą keičiasi į triklininę (e.s.g. $C\bar{1}$). Esant $0,6 \leq x \leq 0,9$ junginiai kristalizuojasi kaip romboedrinės simetrijos kristalaitai (e.s.g. $R\bar{3}$), o kai $x = 1$ gaunama $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ fazė (e.s.g. $P\bar{3}$) [26].

Analogišką $LiZr_2(PO_4)_3$ kristalinę struktūrą turi $LiSn_2(PO_4)_3$ (fazinis virsmas iš triklininės modifikacijos į romboedrinę vyksta esant 423 K) [15] ir $LiHf_2(PO_4)_3$ [27] junginiai. Pastarojoje medžiagoje fazinis virsmas skirtuminės kalorimetrijos metodu buvo nustatytas apie 273 K, virsmo entalpija yra 4,5 kJ/mol, be to aptikta nedidelė (~5 K) histerezė. Rentgeno difrakcijos analizė parodė, kad esant 233 K $LiHf_2(PO_4)_3$ priklauso triklininei singonijai, o esant kambario temperatūrai – romboedrinei (e.s.g. $R\bar{3}c$). Panašiai kaip ir $LiZr_2(PO_4)_3$ atveju ličio jonai romboedrinėje $LiHf_2(PO_4)_3$ modifikacijoje yra delokalizuoti [27]. E.R. Losilla ir kt. [12] $LiHf_2(PO_4)_3$ junginyje Hf^{4+} katijoną dalinai keitė Cr^{4+} , Fe^{4+} ir Bi^{4+} katijonais. Bi^{4+} atveju pakeitimas praktiškai nevyksta, o rentgeninės difrakcijos spektre yra stebimos net keturios fazės: $Li_4P_2O_7$, $LiPO_3$, $BiPO_4$ ir HfO_2 . $Li_{1+x}Cr_xHf_{2-x}(PO_4)_3$ sistemos keramikoje kai $x = 0,1$ kristalizuojasi romboedrinės simetrijos kristalaitai, t.y. išsilaiko analogiška struktūra kaip ir $LiHf_2(PO_4)_3$ atveju. Šią struktūrą autoriai vadina NASICON tipo. Tuo tarpu kai $x = 0,3$ yra stebimas dviejų fazių mišinys – NASICON ir SW (SW kristaline struktūra yra vadinama $Sc_2(WO_4)_3$ struktūra).

SW struktūra gali formuotis dvejose simetrijose – ortorombinėje (erdvinė simetrijos grupė P_{can}) ir monoklininėje (erdvinė simetrijos grupė $P_{2_1/n}$) [12]. Taigi SW tipo struktūrą turi jau detaliam aukščiau išnagrinėti $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ ir $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ junginiai, dažniausiai literatūroje taip pat priskiriami NASICON struktūrinam tipui [1-3]. Daugiau chromo turintys $Li_{1+x}Cr_xHf_{2-x}(PO_4)_3$ junginiai ($x \geq 0,5$) kristalizuodamiesi sudaro tik SW tipo struktūras. [12] straipsnio autoriai gavo vienfazius ortorombinės simetrijos junginius, kurių erdvinė simetrijos grupė P_{cnb} . Kai $x = 1,7$, buvo gauta nedidelė dalis monoklininės fazės ($P_{2_1/n}$). $Li_{1+x}Fe_xHf_{2-x}(PO_4)_3$ vienfaziai junginiai buvo gauti esant $0,3 \leq x \leq 1,5$. Jų simetrija yra ortorombinė, analogiška junginiams su Cr. Esant $x = 0,1$ formuojasi dvi fazės – didžioji dalis NASICON tipo ir nedidelė dalis SW tipo. Kai $x > 1,5$ vienfazė medžiaga nebuvo gauta [12].

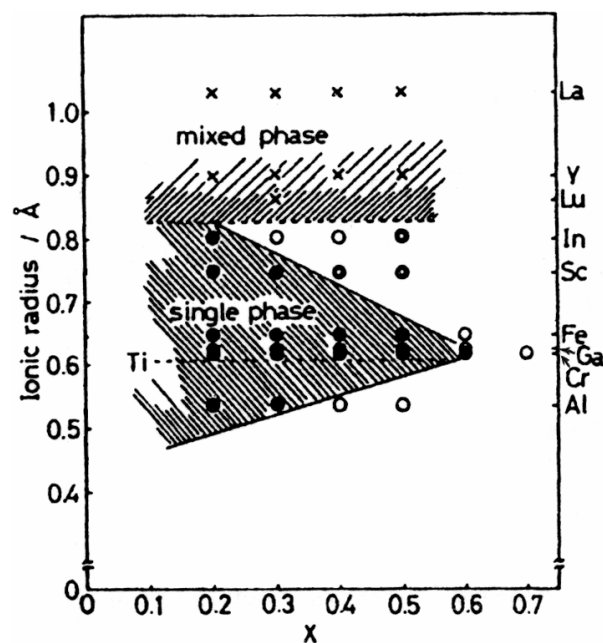
$LiTi_2(PO_4)_3$ ir $LiGe_2(PO_4)_3$ kambario temperatūroje yra romboedrinės simetrijos (e.s.g. $R\bar{3}c$) junginiai. Plačiai tirta $LiTi_2(PO_4)_3$ sistema, kurioje Ti^{4+} jonas keičiamas Zr^{4+} [17, 28, 29], Al^{3+} [30-39], Sc^{3+} [17, 31, 33-35], Fe^{3+} [30, 31, 33, 34, 40], Y^{3+} [30, 31, 33, 34, 41], La^{3+} [31, 33, 34], Cr^{3+} [33, 34, 42], Mg^{2+} [30, 42, 43], In^{3+} [33, 34, 44, 45], Ga^{3+} [33-35, 42, 43], Lu^{3+} [33, 34] ar net keliais katijonais, kaip pavyzdžiui Sc^{3+} ir B^{3+} [30, 46, 47] arba Sc^{3+} ir Y^{3+} [30, 48, 49]. Li^+ jonai gali būti elektrochemiškai įterpiami į $LiTi_2(PO_4)_3$ [11, 50]. Šiuo atveju titano jonai keičia valentingumą iš +4 į +3, o tokia sistema aprašoma bendrąja formule $Li_{1+x}Ti_{2-x}^{IV}Ti_x^{III}(PO_4)_3$. Romboedrinė fazė išsilaiko iki $x = 0,4$, o įvedus daugiau ličio jonų gaunami ortorombinės struktūros junginiai [12]. Ši galimybė įterpti į junginį ličio jonus nepakeičiant pačio junginio struktūros leidžia naudoti $Li_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$ elektrodams ličio polimeriniuose akumuliatoriuose, analogiškai kaip ir $Li_{3+x}Fe_2(PO_4)_3$.

Didinant x sistemoje $LiTi_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ didėja elementariosios kristalinės gardelės parametrai. Beje, visos šios medžiagos išskyrus $LiZr_2(PO_4)_3$ esant kambario temperatūrai priklauso romboedrinei singonijai [28]. Branduolinio magnetinio rezonanso metodu [28] autoriai ištyrė Li^+ jonų migracijos sąlygas iš M_1 padėties į M_2 padėtį. ($O_2O_2O_1$) „langas“ šiame darbe yra žymimas T1, o

(O₂O₂O₂) „langas“ – T2. LiZr₂(PO₄)₃ junginio triklininėje fazėje Li⁺ jonams judant pro T1 „langą“ Li–O atstumas yra 2,06 Å, o judant pro T2 „langą“ – 2,25 Å. Romboedrinėje LiZr₂(PO₄)₃ junginio fazėje šie atstumai yra atitinkamai 2,20 ir 2,18 Å. Romboedrinėje LiTi₂(PO₄)₃ fazėje Li–O atstumai judant pro T1 „langą“ ir T2 „langą“ yra atitinkamai 2,05 ir 1,98 Å. Taigi, romboedriniam LiTi₂(PO₄)₃ ličio judrį riboja T2 „lango“ parametrai, o triklininėje LiZr₂(PO₄)₃ fazėje ličio jonų difuziją riboja „lango“ T1 parametrai. Keliant temperatūrą T1 ir T2 „langu“ perimetrai ir Li judrio vertės didėja. Romboedrinėje LiTi₂(PO₄)₃ fazėje ličio jonai užima M₁ energines padėtis, jų aktyvacijos energija (arba energinio barjero aukštis) yra 0,46 eV. Triklininėje LiZr₂(PO₄)₃ fazėje ličio jonai užima tarpines M_{1/2} padėtis (tarp M₁ ir M₂ padėčių), o jų aktyvacijos energija yra 0,6 eV. Įvykus LiZr₂(PO₄)₃ faziniam virsmui į romboedrinę fazę ličio jonai pasiskirsto po lygiai M₁ ir M_{1/2} padėtyse, o jonų aktyvacijos energija sumažėja iki 0,3 eV. Panašus efektas yra stebimas ir Ti⁴⁺ keičiant Zr⁴⁺ jonais LiTi_{2-x}Zr_x(PO₄)₃ sistemoje: didėjant kristalinės gardelės tūriui yra užimama vis daugiau tarpinių M_{1/2} padėčių M₁ padėčių sąskaita, ličio judris didėja ir aktyvacijos energija nuo 0,46 eV sumažėja iki 0,3 eV [28]. LiTi_{2-x}Zr_x(PO₄)₃ junginiuose Zr⁴⁺ jonai lengvai pakeičia Ti⁴⁺ jonus ir formuojasi NASICON tipo struktūra [29].

Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (čia M yra bent vienas iš Fe, Al arba retųjų žemių elementų, o x yra tarp 0,1 ir 1,9) ir Li_{1+y}Ti₂Si_yP_{3-y}O₁₂ (0,1 ≤ y ≤ 2,9) junginiai buvo patentuoti [31]. Šios medžiagos formuojasi kaip romboedrinės singonijos (e.s.g. R $\bar{3}$ c) NASICON tipo kristalai. Sistemoje Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ didėjant x kristalinės gardelės parametrai mažėja, kas yra paaiškinama mažesniu Al³⁺ katijono spinduliu (0,53 Å) nei Ti⁴⁺ (0,60 Å) [29, 33, 34]. Kai x > 0,3 formuojasi mišrios kristalinės LiTi₂(PO₄)₃ ir Li₃M₂(PO₄)₃ fazės [33, 34], o anoriai [29] aptiko AlPO₄ ir Li₄P₂O₇ priemaišų. Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃ superjoninėje medžiagoje buvo aptikta AlPO₄, TiO₂ ir TiP₂O₇ priemaišų, kurias buvo pasiūlyta eliminuoti pakeitus junginio stochiometriją – Li_{1,3+4y}Al_{0,3}Ti_{1,7-y}(PO₄)₃ [37]. Šiuo atveju nebėra aptinkama AlPO₄ fazė,

Rentgeno spindulių difrakcijos spektro linijų intensyvumas, susijęs su TiO_2 faze, žymiai sumažėja, tačiau TiP_2O_7 priemaišos išlieka. Titaną keičiant truputį didesnio joninio spindulio jonais, tokiais kaip Cr^{3+} (0,62 Å), Ga^{3+} (0,62 Å) arba Fe^{3+} (0,64 Å), $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ junginių kristalinės gardelės parametrai nežymiai didėja. Didesnio joninio spindulio Sc^{3+} (0,75 Å) arba In^{3+} (0,81 Å) katijonų pakeitimas galimas tik iki $x = 0,3$ (skandžio atveju) ir $x = 0,4$ (indžio atveju). Ti^{4+} pakeitimas palyginus didelio joninio spindulio katijonais Lu^{3+} (0,93 Å), Y^{3+} (0,93 Å) ir La^{3+} (1,15 Å) nevyko ir buvo gautas $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ fazių mišinys, o gautų keramikų kristalinės gardelės parametrai buvo tokie pat kaip ir $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [33, 34]. Elementariosios kristalinės gardelės parametru kitimai rodo, ar M^{3+} katijonas pakeičia Ti^{4+} katijoną NASICON



1.1.6 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ fazių formavimasis priklausomai nuo jono M^{3+} ir stochiometrijos faktoriaus x . (●) Vienintelė romboedrinė fazė, (x) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ fazių mišinys, (○) monoklininė arba nenustatyta $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ fazė [33].

struktūroje, ar pradeda formuotis kita fazė, kuri gali būti ne būtinai kristalinė, bet ir amorfinė, taigi neaptinkama Rentgeno spindulių difrakcijos spektre.

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ fazių diagrama yra pavaizduota 1.1.6 pav. [33]. Detalesnė informacija apie

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ superjonikų mikrostruktūrą buvo gauta iš branduolinio magnetinio rezonanso (BMR) tyrimo rezultatų [32]. Parodyta, kad kai $x = 0,3$ šioje sistemoje aliuminio jonai yra apsupti ne tik šešiais deguonies atomais, kaip buvo tikimasi, bet ir keturiais.

Tetraedrinė aliuminio apsuptis

rodo, kad Al^{3+} katijonai NASICON struktūroje pakeičia ne tik Ti^{4+} katijonus,

bet ir fosforą [32]. Ličio jonai $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ SJ užima ne tik M_1 padėtis, bet ir $M_{1/2}$ padėtis [35], o jų judris padidėja (analogiškai kaip ir $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ atveju). Siekiant susintetinti $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ medžiagą, kurioje ličio kiekis būtų didesnis ($x \geq 0,6$), o AlPO_4 priemaišų nebūtų, buvo įvykdyta jonų keitimo reakcija NASICON junginyje su natriu [38]. Buvo pagaminti vienafaziai $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ junginiai ($0,5 < x < 0,9$) ir kaitinti 2 h esant 573 K temperatūrai su išlydytu LiNO_3 . Ličio jonai visiškai pakeitė M_2 padėtis, tačiau M_1 padėtyse liko natris. Taigi ličio pernaša iš padėties M_1 į M_2 šiuo atveju yra negalima, o straipsnio autoriai mano, kad šiuose junginiuose laidumo kanalai gali susiformuoti per $\dots M_2-M_2 \dots$ padėtis [38]. $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginyje dalis fosforo buvo pakeista Nb^{5+} arba V^{5+} jonais – sintezuoti nauji $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_{2,9}(\text{NbO}_4)_{0,1}$ ir $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_{2,9}(\text{VO}_4)_{0,1}$ junginiai bei parodyta, kad įvedant vanadį AlPO_4 priemaišų kiekis padidėja, o įvedus niobio jonų – sumažėja. Nb^{5+} arba V^{5+} įterpimą į NASICON tipo struktūrą patvirtina šiek tiek didesni gaunamų junginių kristalinių gardelių parametrai, nes Nb^{5+} ir V^{5+} joniniai spinduliai (atitinkamai 0,355 ir 0,48 Å) yra didesni už P^{5+} (0,17 Å) [51]. $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ sistemoje galima gauti vienafazius junginius net iki $x = 0,8$ [42]. Tokią didelę titano pakeitimo chromu ribą galima paaiškinti tuo, kad Cr^{3+} joninio spindulio dydis yra labai panašus į Ti^{4+} . Titaną $\text{Li}_{1+x}\text{In}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ sistemoje keičiant indžiu visame x intervale yra gaunami vienafaziai junginiai, tačiau keičiasi jų simetrija: kai $0 \leq x \leq 0,4$ yra gaunami romboedrinės simetrijos (e.s.g. $R\bar{3}c$) NASICON kristalai, kai $0,4 < x < 1,0$ ši struktūra deformuojasi ir yra gaunami ortorombinės simetrijos kristalai (e.s.g. $Pbca$), o kai $1 \leq x \leq 2$ formuojasi monoklininės simetrijos kristalai (e.s.g. $P2_1/n$). Išaugintas $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ monokristalas taip pat priklauso monoklininei singonijai [44].

Sistemoje $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ titano katijonas yra keičiamas dviem kitais katijonais – keturvalenčiu germaniu ir trivalenčiu aliuminiu [52]. Šių jonų pasirinkimą lėmė tai, kad Al^{3+} ir Ge^{4+} joniniai spinduliai yra labai panašūs

(atitinkamai 0,535 ir 0,530 Å), taigi buvo tikimasi, kad kristalinėje šių junginių struktūroje tarpatominiai atstumai bus tinkami ličio jonų pernašai panašiai kaip ir sistemoje $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Junginiai kai $0,2 \leq x \leq 0,8$ ir $y = 0,8, 1,0$ kristalizuojasi kaip romboedrinės NASICON struktūros kristalai, jų erdvinė simetrijos grupė yra $R\bar{3}c$, o elementariosios kristalinės gardelės parametrai titaną keičiant aliuminiu ir germaniu mažėja dėl to, kad titano joninis spindulys yra šiek tiek didesnis (0,605 Å) [52].

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0; 0,5; 1$) medžiagose titaną keičia chromas, o manganą – litis. Jų kristalinę struktūrą autoriai lygina su $\text{MnTiCr}(\text{PO}_4)_3$ struktūra, kuri yra identiška $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON tipo, romboedrinės singonijos, e.s.g. $R\bar{3}c$). Judrūs ličio ir nejudrūs mangano jonai šioje struktūroje užima M1 padėtis. Jei į $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ elektrochemiškai yra įterpiamas Li^+ katijonas, tai jis užima M2 padėtis [53].

Deja, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pagrindu pagamintose medžiagose Ti^{4+} katijonas yra lengvai redukuojamas iki Ti^{3+} , jei yra naudojamas Li elektrodas. Atsižvelgiant į šią aplinkybę yra stengiamasi rasti ličio superjoninę medžiagą, kurios sudėtyje nebūtų titano. M. Aono ir kt. [54] pasiūlė į NASICON struktūrą įvesti trivalentį ir penkiavalentį elementus ir sintezavo $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ junginius. Kai $0 \leq x \leq 0,6$ buvo gauti monoklininės simetrijos kristalai (e.s.g. $P2_1/n$), o kai $0,8 \leq x \leq 1,2$ – romboedrinės (e.s.g. $R\bar{3}c$). Iš kitos pusės parinkę kitus trivalentį ir penkiavalentį elementus ($M^{\text{III}}M^{\text{V}} = \text{AlTa}, \text{CrNb}, \text{AlNb}$ ir GaNb) autoriai vienafazių junginių negavo. Esant junginiuose Nb^{5+} jonų formuojasi NbOPO_4 , o Al^{3+} ir Ta^{5+} joniniai spinduliai žymiai skiriasi, dėl ko formuojasi daugiafaziai junginiai. $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ kristalinės gardelės parametrai $a = 0,855$ nm, $c = 2,153$ nm ir jos tūris $V = 1,362$ nm³ yra šiek tiek didesni už $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, nes Cr^{3+} ir Ta^{5+} joniniai spinduliai (atitinkamai 0,0615 nm ir 0,064 nm) yra didesni už Ti^{4+} joninį spindulį (0,0605 nm). Didėjant x $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemoje kristalinės gardelės parametrai didėjo, nes Ta^{5+} joninis spindulys yra didesnis už Cr^{3+} [54].

Sistemose $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ didinant x iki 0,6 Ge^{4+} jono pakeitimo Al^{3+} atveju ir iki 0,5 pakeitimo Cr^{3+} atveju junginių struktūra yra tokia pat kaip ir $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$. Labiau padidinus x pradeda formotis kita fazė. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ elementariosios kristalinės gardelės parametrai praktiškai nesikeičia, nes Al^{3+} ir Ge^{4+} joniniai spinduliai pagal savo dydį yra artimi, o $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemoje didėjant x – didėja, kas yra siejama su tuo, kad Cr^{3+} joninis spindulys yra didesnis už Ge^{4+} [55]. Vienfazės $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikos, kai $0 \leq x \leq 0,6$, buvo gautos sol-gel būdu [56]. Šiame darbe buvo nustatyta, kad Ge^{4+} keičiant Al^{3+} elementariosios kristalinės gardelės parametras a praktiškai nesikeičia, kai $x = 0,1$ c yra minimalus, o kai $0,1 < x < 0,6$ – c didėja. Tai gali būti paaiškinta Li^+ kiekio didėjimu junginyje, kuris užima M'' ertmes [56, 57]. Straipsnio [57] autoriai teigia, jog įprastiniu kietųjų fazių reakcijų metodu įmanoma pagaminti $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikas su stechiometrijos parametru x net iki 1,2 ir jose formuojasi norima NASICON tipo struktūra (tačiau junginiuose didėjant Al kiekiui nustatoma vis daugiau AlPO_4 priemaišų). Daugiau Ge^{4+} pakeitus Al^{3+} jonais formuojasi vienintelė kristalinė fazė – AlPO_4 . Nepaisant šių priemaišų atsiradimo, Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo rezultatai rodo, kad pagrindinės NASICON tipo fazės elementariosios kristalinės gardelės parametras c didėja didėjant x iki 1, be to c priklausa nuo Al kiekio junginyje netenkina Vegardo dėsnio (nėra tiesinė). BMR ir elementinės sudėties analizės rezultatai rodo, kad aliuminis NASICON struktūroje pakeičia ne vien germanio katijonus, bet ir fosforą, t. y. Al šiose medžiagose sutinkamas tiek oktaedrinėje, tiek ir tetraedrinėje deguonies apsuptyje. Šis netikėtas rezultatas reiškia, kad $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemoje įvedant didelį Al kiekį įmanoma padidinti ličio koncentraciją NASICON junginių struktūroje, o bendrąją struktūrinę formulę šiai sistemai galima užrašyti taip: $\text{Li}_{1+x+2y}(\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_4)_3$ [57].

Kai kurių $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ tipo superjoninių keramikų elementariosios kristalinės gardelės parametrai yra pateikti 1.1.2 lentelėje.

1.1.2 lentelė. $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ SJ ervinė simetrijos grupė (e.s.g.), elementariosios kristalinės gardelės parametrai ir jos tūris kambario temperatūroje.

Junginys	e.s.g.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Literatūra
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ *	$C\bar{1}$	15,0718(2)	8,8556(1)	9,1234(1)	1010,52(1)	[15]
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ †	$R\bar{3}c$	8,85493(3)		22,1440(1)	1503,69(1)	[21]
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,512		20,858	1310,3	[33]
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,5049(6)		20,820(3)	1304,3	[58]
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,5354(12)		20,9339(5)	1320,77	[58]
$\text{Li}_{1,4}\text{Y}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,5107(5)		20,838(2)	1307,10	[41]
$\text{Li}_{1,3}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,5069(6)		20,823	1305,0	[59]
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,5553(26)		20,9392(1)	1327,28	[48]
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,25		20,46	1205,99	[60]
$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,287(3)		20,50(1)	1219,0	[61]
$\text{Li}_{1,3}\text{Cr}_{0,3}\text{Ge}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,301(4)		20,53(2)	1224,9	[61]

* $\alpha = 89,661(1)^\circ$, $\beta = 123,912(1)^\circ$, $\gamma = 90,429(1)^\circ$.

† $T = 423 \text{ K}$.

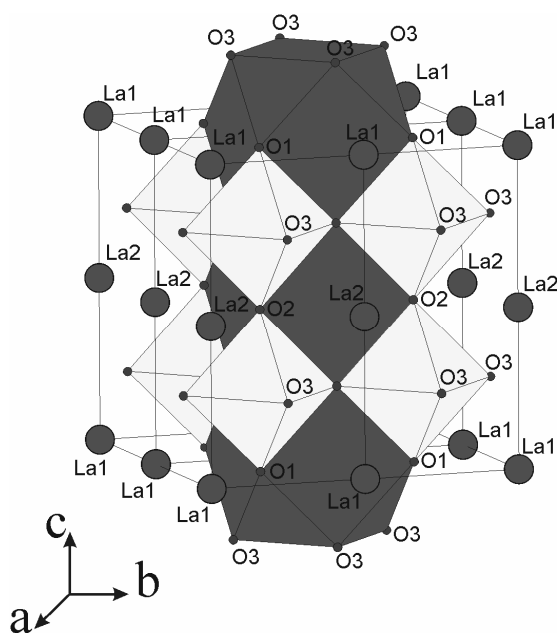
CePO₄ junginys yra monazito struktūrinio tipo [62, 63]. Šie kristalai priklauso monoklininei singonijai, jų erdvinė simetrijos grupė – P2₁/n, kurių elementariojoje kristalinėje gardelėje yra 4 formuliniai vienetai. Yra galimas ličio katijonų įterpimas į šią medžiagą. Orlova ir kt. [64] pagamino LiCe₂(PO₄)₃ ir Li_{0,5}Ce₂(PO₄)₃ junginius, kuriuose cerio katijonai gali būti tiek trivalenčiai, tiek ir keturvalenčiai. Šių dvejų medžiagų kristalinės gardelės parametrai 1.1.3 lentelėje yra palyginti su CePO₄. Reikia pažymėti, kad Li⁺ įterpimas į CePO₄ kristalinės gardelės parametrus pakeičia labai nežymiai, taip pat nežymiai kristalinės gardelės parametrai pasikeičia kai į CePO₄ yra įterpiami kiti katijonai, tokie kaip K⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺ arba Ca²⁺ [64].

1.1.3 lentelė. CePO₄ [65], LiCe₂(PO₄)₃ ir Li_{0,5}Ce₂(PO₄)₃ [64] elementariųjų kristalinių gardelių parametrai.

Junginys	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>β</i> , deg	<i>V</i> , Å ³
CePO ₄	6,79(6)	7,03(8)	6,43(6)	103,46(7)	
LiCe ₂ (PO ₄) ₃	6,794(5)	7,021(4)	6,469(5)	103,48(6)	300,1(6)
Li _{0,5} Ce ₂ (PO ₄) ₃	6,775(5)	7,006(4)	6,441(5)	103,41(6)	297,4(6)

Junginiai ABO₃ turi kristalines perovskito struktūras. La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ (žymimas LLTO) sudaro perovskito struktūrą, kai 0,04 ≤ x ≤ 0,14. Junginiuose, kurių x nepatenka į šį intervalą, buvo aptiktos dvi fazės – Li₂TiO₃ ir La_{2/3}TiO₃ [66]. Dažniausiai LLTO priskiriami tetragoninei simetrijai, jų erdvinė simetrijos grupė P4/mmm, elementariajai kristalinei gardelei priklauso 2 formuliniai vienetai. Kristalus sudaro dviguba perovskito gardelė. Elementariosios LLTO kristalinės gardelės parametrai *a* = *b* ≅ 3,87 Å ir *c* ≅ 2*a*. [67-69]. Junginio struktūros pagrindą sudaro TiO₆ oktaedrai [70]. 12 deguonies jonų, priklausančių 8 oktaedrams, LLTO struktūroje suformuoja taip vadinamą A narvelį. A narveliuose statistiškai pasiskirsto lantano, ličio katijonai ir vakansijos (viename narvelyje vienas jonas arba vakansija) [69]. Norint pažymėti vakansinių padėčių kiekį bendroji junginio formulė yra užrašoma taip: (La_{2/3-x}Li_{3x}□_{1/3-2x})TiO₃, čia □ reiškia vakansiją. Atstumai tarp

jonų A narveliuose yra 3,8–4,0 Å [71]. Elementarioji kristalinė LLTO gardelė yra pavaizduota 1.1.7 pav. Lantanas junginyje pasiskirsto netolygiai – La1 pozicijų

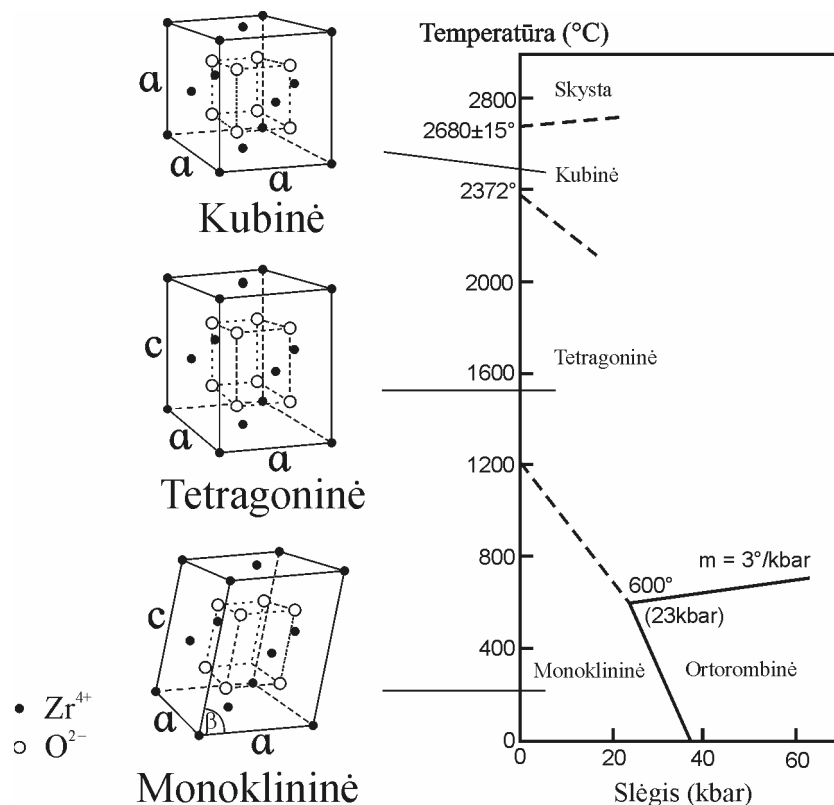


1.1.7 pav. $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x})\text{TiO}_3$ kristalinė struktūra. La1 = La^{3+} , Li^+ arba vakansija (0,0,0) padėtyje; La2 = La^{3+} , Li^+ arba vakansija (0,0,1/2) padėtyje [67, 69-71].

užimtumas yra 91,2 %, o La2 – tik 25,6 %. Likusios La1 ir La2 pozicijos yra vakantinės arba jas užima ličio katijonai [68]. Būtent netolygus lantano pasiskirstymas La1 ir La2 padėtyse ir lemia c parametro padvigubėjimą [67, 72, 73]. Branduolinio magnetinio rezonanso metodu buvo patvirtinta, kad litis LLTO keramikose turi dvi skirtingas padėtis: vieni Li^+ jonai yra apsupti La^{3+} jonais ir jų judris yra nedidelis, kiti Li^+ jonai yra apsupti vakansijų ir gali lengvai peršokti iš vieno A narvelio į kitą, kuriame yra vakansija. A narveliai sluoksniuose, kuriuose daug La^{3+} , yra mažesni už tuos, kuriuose La^{3+} mažai, kas apsunkina joninę migraciją La1 padėtyse [71]. Tikslī ličio padėtis A narvelyje nėra žinoma, tačiau yra manoma, kad jis nėra geometriniam A narvelio centre [74, 75]. Atlikus tikslesnius LLTO struktūros tyrimus buvo parodyta, kad šie kristalai priklauso ortorombinei simetrijai (e.s.g. Cmmm), o elementariajai kristalinei gardelei priklauso 8 formuliniai vienetai. Esant kambario temperatūrai $\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$ elementariosios kristalinės gardelės parametrai $a = 7,7383(2)$ Å, $b = 7,7422(1)$ Å, $c = 7,7364(3)$ Å [66]. Cmmm simetrija aprašomoje struktūroje TiO_6 oktaedrai yra šiek tiek pakrypę – tai lemia netolygus lantano išsidėstymas [70]. Autoriai [76] teigia, kad $\text{La}_{4/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ti}_2\text{O}_6$ kai $0,09 \leq x \leq 0,15$ yra ortorombinės simetrijos, o kai $0,17 \leq x \leq 0,33$ – tetragoninės. LLTO yra labai tinkama

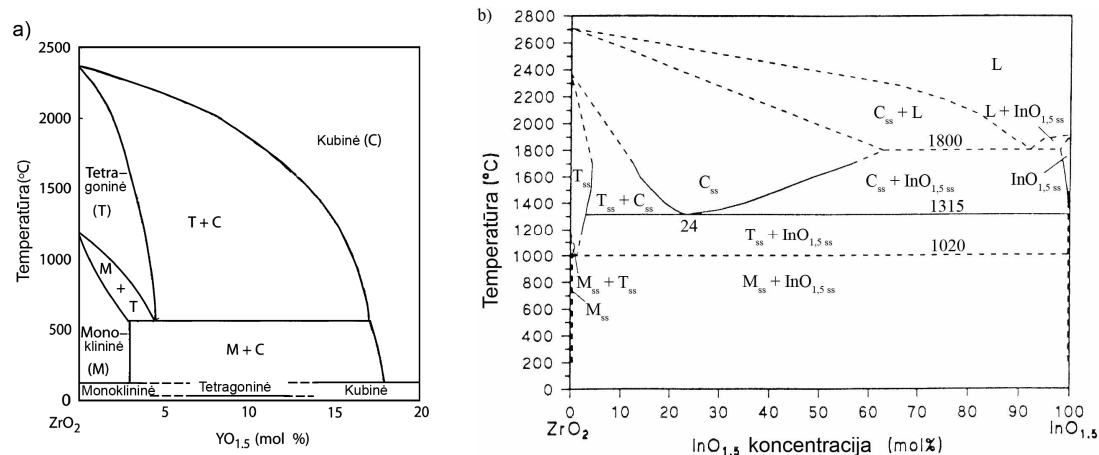
medžiaga fundamentiniams tyrimams, nes jos kristalinė struktūra nesikeičia temperatūrų intervale nuo 4 iki 1600 K [70].

Cirkonio oksido (ZrO_2) kristalinė gardelė gali būti trijų singonijų: monoklininės, tetragoninės arba kubinės. Esant kambario temperatūrai ir atmosferos slėgiui tik monoklininė fazė yra stabili, o keliant temperatūrą vyksta faziniai virsmai į tetragoninę fazę (1143 K) ir į kubinę fazę (2643 K). Kubinėje centruotų paviršių fluorito tipo ZrO_2 modifikacijoje kiekvienas Zr^{4+} katijonas yra apsuptas aštuonių O^{2-} anijonų, išsidėsčiusių kube, ir kiekvienas O^{2-} anijonas yra tetraedrinėje keturių Zr^{4+} katijonų apsuptyje. Tetragoninėje fazėje Zr^{4+} ir O^{2-} išsidėsto deformuotoje atitinkamai aštuonių ir keturių jonų apsuptyje. Monoklininėje modifikacijoje Zr^{4+} katijonai yra apsupti septynių O^{2-} anijonų. Esant kambario temperatūrai ir dideliems slėgiams ZrO_2 suformuoja stabilūs ortorombinės simetrijos kristalus [77]. Fazinė ZrO_2 diagrama yra pavaizduota 1.1.8 pav.



1.1.8 pav. Trys galimos Zr_2O modifikacijos ir fazinė diagrama.

Kubinė arba tetragoninė ZrO_2 modifikacija gali būti visiškai stabilizuota (ir sutrumpintai vadinama FSZ –*angl. fully stabilized zirconia*) esant kambario temperatūrai kito valentingumo nei Zr oksidų priemaišomis, tokiomis kaip CaO [77, 78], Y_2O_3 [77, 79, 80] ar kitais retųjų žemių oksidais [81, 82]. Pavyzdžiui, į ZrO_2 pridėjus daugiau nei 7,5 mol% Y_2O_3 priemaišų esant kambario temperatūrai gaunama medžiaga yra kubinės singonijos, o pridėjus 3 mol% Y_2O_3 [77], 2,9 mol% Yb_2O_3 , 3 mol% Sc_2O_3 [81] ir tinkamai parinkus keramikos gamybos sąlygas (kristalitų dydžiai turi būti ne didesni nei 0,5 μm) gali būti gaunama tetragoninė modifikacija (sutrumpintai TZP –*angl. tetragonal zirconia polycrystals*). Kiti autoriai [83] parodė, kad kritiniai kristalitų dydžiai, kad formuotųsi tetragoninė ZrO_2 -2 mol% Er_2O_3 (Y_2O_3) ir ZrO_2 -3 mol% E_2O_3 (Y) fazė, yra 0,35-0,4 μm , o esant mažesniems kristalitam formuojasi monoklininės fazės kristalitai. 3 mol% YSZ keramikų tarpkristalinė struktūra priklauso nuo temperatūrinių jos gamybos sąlygų. Tetragoniniai kristalitai buvo gauti greitai atšaldant keramikas nuo 1500 °C, šaldant lėtai greičiausiai formuojasi monoklininė fazė [84]. Kai Y_2O_3 priemaišų kiekis ZrO_2 yra nuo 7 iki 2 mol% yra gaunamas kubinės ir tetragoninės fazių mišinys [81] (PZP –*angl. partially stabilized zirconia*). Kaip pavyzdžiai fazinės YSZ [85] ir $InO_{1,5}$ - ZrO_2 [86] kietųjų tirpalų diagramos yra pavaizduotos 1.1.9 a ir b pav.



1.1.9 pav. Fazinės ZrO_2 - Y_2O_3 (a) ir $InO_{1,5}$ - ZrO_2 (b) diagramos. b dalyje M_{ss} žymi monoklininio ZrO_2 , T_{ss} – triklininio ZrO_2 , C_{ss} – kubinio ZrO_2 ir $InO_{1,5 ss}$ – paviršiumi centruoto kubinio In_2O_3 kietuosius tirpalus, L – skystoji fazė.

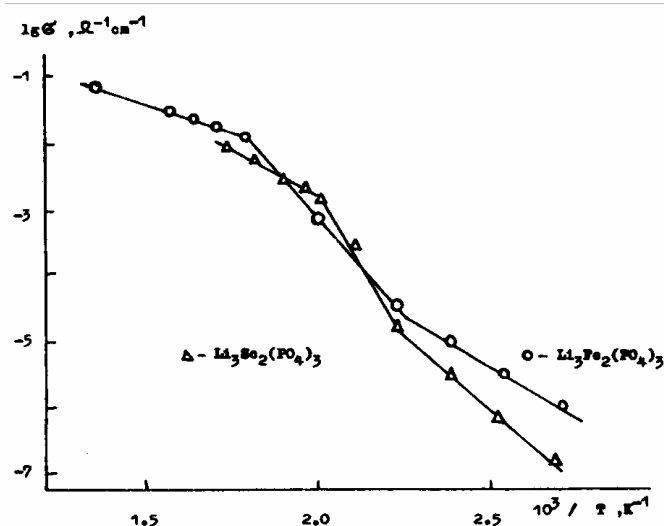
CeO₂ yra kubiniai fluorito tipo kristalai (erdvinė simetrijos grupė Fm $\bar{3}m$) temperatūrų intervale nuo 313 iki 1770 K [87]. CeO₂ elementariosios kristalinės gardelės parametras kai $T = 313$ K yra 5,4070(2) Å ir keliant temperatūrą didėja, kai $T = 1770$ K $a = 5,5138(4)$ Å [87]. Esant aukštai temperatūrai ir mažam daliniam deguonies slėgiui Ce⁴⁺ cerio okside redukuojasi iki Ce³⁺. Dėl šios priežasties cerio oksidas dažniausiai yra užrašomas formule CeO_{2-δ} (čia $\delta = [Ce^{3+}]/2$) [88]. Dėl palyginti nedidelio gryno CeO₂ joninio laidžio jis yra legiruojamas įvairiomis kito valentingumo metalų oksidų priemaišomis, tokiomis kaip Y₂O₃ [89-92], Sm₂O₃ [90, 92, 95], Sc₂O₃ [91], Gd₂O₃ [92-94], La₂O₃ [92]. Tokiu būdu yra sukuriamos deguonies vakansijos, kuriomis ir vyksta joninė deguonies pernaša. Dėl didelio joninio laidžio perspektyvia medžiaga yra laikomas CeO₂ legiruotas Gd₂O₃ arba Sm₂O₃. Ce_xGd_{1-x}O_{2-y} kristalinė struktūra išlieka tokia pati kai $0 \leq x < 0,5$ [88]. Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} elementariosios kristalinės gardelės parametras yra 5,418 Å [96], teorinis tankis – 7,12 g/cm³ [97]; Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} elementariosios kristalinės gardelės parametras yra 5,4243(6) Å, teorinis tankis – 7,24 g/cm³ [88]. Matome, kad didėjant Gd₂O₃ priemaišų CeO₂ didėja elementariosios kristalinės gardelės parametras, kas yra paaiškinama tuo, kad Ce⁴⁺ joninis spindulys (0,94 Å) yra mažesnis už Gd³⁺ joninį spindulį (0,96 Å) [91]. Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} elementarioji kristalinė gardelė yra šiek tiek didesnė – jos parametras $a = 5,433$ Å, teorinis tankis – 7,144 g/cm³ [92].

1.2. Ličio pernaša kietuosiuose elektrolituose

Joninis kietųjų elektrolitų laidis priklauso nuo jų kristalinės struktūros. Superjoniniuose kristaluose, kuriuose vyrauja taškiniai Frenkelio arba Šotkio defektai, joninio laidžio temperatūrinė priklausoma yra aprašoma Arenijaus dėsniu:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \frac{-\Delta E}{kT}, \quad (1.2.1)$$

čia: σ – joninis laidis, T – absoliutinė temperatūra, σ_0 – priešeksponentinis faktorius, ΔE – laidžio aktyvacijos energija, k – Bolcmano konstanta.



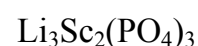
1.2.1 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikų joninio laidžio priklausa nuo atvirštinės temperatūros [3].

stebima joninio laidžio anomalija, susijusi su $\alpha \leftrightarrow \beta$ faziniu virsmu. Nuo 500 K iki 535 K yra stebimas laidžio didėjimas su didesne aktyvacijos energija, kol kristalitai pereina į superjoninę γ fazę. Be to, su šiuo faziniu virsmu susijusios laidžio anomalijos yra stebimos ir $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ monokristaluose (525 K) [3].

Buvo pastebėta, kad išmatuojamas joninis $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ laidis skiriasi parinkus kitas keramikų paruošimo technologines sąlygas. Keramikose, kepintose esant 1500 K temperatūrai, stebimos tik joninio laidžio anomalijos, susijusios su $\alpha \leftrightarrow \beta$ faziniu virsmu. Tokiu būdu pagamintos keramikos jau β fazėje yra superjoniniai laidininkai [3]. Didžiausiu joniniu laidžiu pasižymi $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ monokristalas [2]. Jo vertė esant 600 K temperatūrai išilgai kristalografinės c ašies yra 3 S/m, išilgai b ašies – $9 \cdot 10^{-2}$ S/m ir išilgai a ašies – $2 \cdot 10^{-2}$ S/m, o šių laidžių aktyvacijos energijos atitinkamai 0,38 eV, 0,59 eV ir 0,62 eV.

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikos joninis laidis pagal savo vertę yra artimas $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikos laidžiui, o laidžio priklausose nuo atvirštinės temperatūros yra stebimos anomalijos, susijusios su faziniais virsmais (1.2.1 pav.) [2, 98, 99]. Beje, taip pat kaip ir $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, taip ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Vykstant superjonike faziniams virsmams, paprastai yra stebimos jų laidžio priklausų nuo temperatūros anomalijos, t.y. nuokrypiai nuo Arenijaus dėsnio.

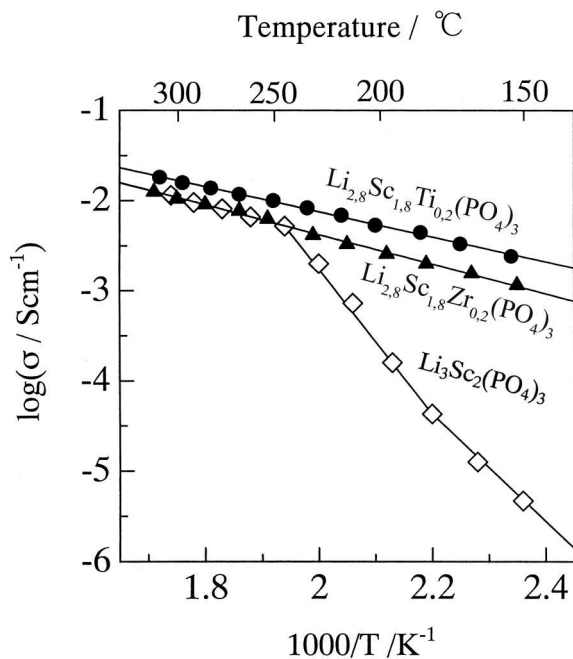


keramikose, kepintose esant $T = 1200$ K temperatūrai (apskritimai 1.2.1 pav.), temperatūrų intervale nuo 450 K iki 480 K yra

keramikų laidžiai ir jose vykstantys faziniai virsmai priklauso nuo keramikų paruošimo sąlygų [2].

$\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidžio matavimai parodė, kad didėjant x nuo 0,0 iki 0,4 žemėja temperatūra, kuriai esant yra stebima joninio laidžio, susijusio su faziniu virsmu į superjoninę modifikaciją, anomalija [2]. Panašūs procesai yra stebimi x keičiant nuo 2 iki 1,6. Skirtuminės skanuojančios kalorimetrijos (DSC) matavimų rezultatai rodo, kad temperatūra, kuriai esant stebima $c_p(T)$ anomalija didėjant x mažėja, o proceso entalpija nuo 11,5 J/g ($x=0$) sumažėja iki 5,8 J/g ($x=0,2$). Kai $x \geq 0,4$ DSC kreivėse anomalijos nebestebimos [2]. Temperatūrinę šių medžiagų laidžio priklausomybę geriau aprašo Fogelio-Fiulčerio-Tamano (VFT) dėsnis ($\sigma \propto \exp[-E^{VFT}/k(T-T_0)]$), nei Arenijaus lygtis, kas patvirtina, jog ličio dalinė gardelė stiklėja žeminant temperatūrą, o ne kristalizuojasi [6]. Toks fazinio virsmo pasislinkimas į žemesnių temperatūrų sritį arba jo nebuvimas lemia didelį joninį $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidį esant 293 K temperatūrai ($\cong 10^{-4}$ S/m) palyginus su $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [6].

[100] darbe buvo ištirtos $\text{Li}_3\text{Sc}_{2(1-x)-0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Fe}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ superjoninių keramikų elektrinės savybės, keičiant x nuo 0,1 iki 0,6. Šios grupės SJ nuo $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių skiriasi tuo, kad juose yra įvestas labai nedidelis kiekis Y, kuris, pasak autorių, pagerina keramikų tarpkristalitinių sandūrų mechanines ir elektrines savybes. Kai $x = 0,1$, nagrinėtoje sistemoje yra stebima elektrinio laidžio anomalija, kuri yra susijusi su superjoniniu faziniu virsmu, o kai $x > 0,1$, šios medžiagos yra superjoninėje fazėje visame tirtų temperatūrų diapazpne (300-600 K). Didžiausią kristalitinį keramikos laidį superjoninėje fazėje turi $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,35}\text{Y}_{0,05}\text{Fe}_{0,6}(\text{PO}_4)_3$ junginys ($\sigma_b = 0,0014$ S/m, kai $T = 300$ K).



1.2.2 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ keramikų joninio laidžios priklausos nuo atvirštinės temperatūros [9].

laidis, už $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ laidžio vertę dedesnis net keliomis eilėmis. Be to, įvedus Ti^{4+} katijoną, net esant aukštesnėms temperatūroms (kai $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ yra superjoninėje γ fazėje), gaunamas šiek tiek didesnis keramikos laidis, nepaisant to, kad ličio kiekis kristalinėje gardelėje sumažėja.

Šiame darbe, siekiant padidinti joninį $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ junginio laidį, Sc^{3+} katijonas buvo keičiamas to paties valentingumo B^{3+} katijonu (sistema aprašoma bendrąja formule $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$) ir katijonais Y^{3+} bei Zr^{4+} ($\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ sistema).

$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ joninis laidis yra šiek tiek didesnis už $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ laidį. Didžiausiu laidžiu $\text{Li}_{3-2x}(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ sistemoje pasižymi junginys su stochiometrijos faktoriumi $x = 0,1$ ($1,42 \cdot 10^{-3}$ S/m esant kambario temperatūrai) [10].

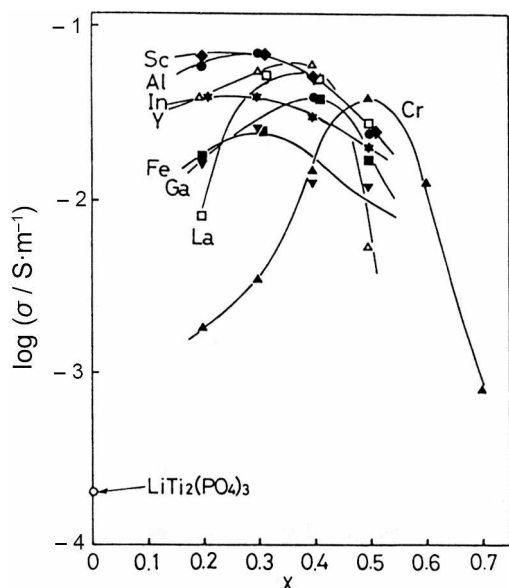
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ keramikose joninio laidžio anomalija, susijusi su faziniu virsmu medžiagoje, stebėta nebuvo (1.2.2 pav.) [9]. Šie laidžio temperatūrinių priklausų matavimai patvirtino netvarkų ličio išsidėstymo kristalinėje gardelėje modelį (plačiau apie šio tipo medžiagų kristalines struktūras buvo rašyta 1.1 skyrelyje). Taigi, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ įvykdžius dalinį pakeitimą $\text{Sc}^{3+} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, Zr^{4+} , esant žemoms temperatūroms, gaunamas žymiai didesnis joninis

Buvo parodyta, kad $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ joninis laidis yra maždaug dviem elėmis mažesnis už $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ laidį, o sistemoje $\text{LiZr}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ didžiausias laidis išmatuotas, kai $x = 1,8$ ($8,5 \cdot 10^{-5}$ S/m esant kambario temperatūrai) [17].

Autoriams [25] pakeitus 1 % Zr^{4+} jonų $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje Sc^{3+} , In^{3+} ir Y^{3+} jonais buvo gautas didesnis šių SJ joninis laidis. Įdomu tai, kad joninis junginio laidis yra padidinamas Zr^{4+} pakeitus penkiavalenčiais katijonais Nb^{5+} arba Ta^{5+} , nors šiuo atveju yra gaunamas mažesnis Li^+ tankis [24, 25]. Didžiausiu laidžiu $\text{Li}_{1\pm 0,02}\text{Zr}_{1,98}\text{M}_{0,02}(\text{PO}_4)_3$ (čia $M = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Nb}, \text{Ta}$) junginių grupėje pasižymėjo $\text{Li}_{1,02}\text{Zr}_{1,98}\text{Y}_{0,02}(\text{PO}_4)_3$, jo joninis laidis esant 298 K temperatūrai yra $4 \cdot 10^{-4}$ S/m [25]. Medžiagų, kai $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje Zr^{4+} katijonas yra keičiamas kitais katijonais, joninio laidumo tyrimams yra paskirta palyginti nedaug darbų. Taigi šioje disertacijoje buvo išmatuoti $\text{LiZr}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių joniniai laidžiai.

Kristalitinio $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidžio prieklausose nuo atvirkštinės temperatūros ties 273 K temperatūra yra stebima anomalija, susijusi su pirmos eilės faziniu virsmu šioje medžiagoje. Jo metu laidžio aktyvacijos energija pakinta nuo 1,39 eV triklininėje fazėje iki 0,33 eV superjoninėje romboedrinėje fazėje [27]. Tiek $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, tiek ir $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ medžiagų laidis kinta pagal Arenijaus dėsnį, ko ir galima buvo tikėtis [12]. Laidžio anomalijos šiose medžiagose nėra stebimos, nes jose tirtame temperatūrų intervale nevyksta faziniai virsmai. Didėjant x šiose sistemose joninis laidis didėja. Palyginti dideliu joniniu laidžiu pasižymi junginys su Cr kai $x = 0,1$. Nors šiuo atveju Li^+ jonų kiekis yra mažesnis nei medžiagose, kuriose stochiometrijos faktorius didesnis, didesnę joninę keramikos laidį apsprendžia palankesnė jonų pernašai NASICON struktūra, kai tuo tarpu kitose medžiagose buvo nustatyta SW tipo struktūra [12].

LiTi₂(PO₄)₃ laidis yra mažas, esant kambario temperatūrai bendrasis keramikos laidis siekia tik $7,9 \cdot 10^{-5}$ S/m [17], kristalitinis laidis yra apie $2 \cdot 10^{-4}$ S/m, o kristalitinio laidžio aktyvacijos energija yra 0,45 eV [29]. Tarpkristalitinį LiTi₂(PO₄)₃ laidį galima padidinti primaišius ličio stiklą (pvz. Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂), kurie užpildo keramikos poras [31, 33, 34, 101]. Dalį titano katijonų pakeitus kitais katijonais (Sc³⁺, Al³⁺, In³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Y³⁺, La³⁺, Lu³⁺) buvo pagamintos keramikos, aprašomos bendrąja formule Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (čia M – vienas iš paminėtų trivalenčių katijonų), bei išmatuotas jų joninis laidis [33, 34, 102, 103]. Šių medžiagų laidis buvo žymiai didesnis už pradinės medžiagos LiTi₂(PO₄)₃ laidį, o jo maksimumas nustatytas esant stochiometrijos parametrai $x \approx 0,3$ išskyrus sistemą su Cr³⁺ (1.2.3 pav.) [31, 33, 34]. Didžiausiu laidžiu pasižymi Li_{1,3}Ti_{1,7}M_{0,3}(PO₄)₃ (M = Al arba Sc), jo vertė esant 298 K temperatūrai yra $7 \cdot 10^{-2}$ S/m. Daug didesnę Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃ keramikų laidį palyginus su LiTi₂(PO₄)₃ laidžiu autoriai aiškina tuo, kad LiTi₂(PO₄)₃ keramikos porėtumas yra labai didelis – siekia net 34 %, tačiau ir kristalitinis Li_{1,3}Ti_{1,7}Al_{0,3}(PO₄)₃ keramikos laidis, nepriklausantis nuo keramikos porėtumo, yra labai didelis ($3 \cdot 10^{-1}$ S/m) [33].



1.2.3 pav. Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃ keramikų laidžio priklausos nuo stochiometrijos faktoriaus x [33, 34].

Kitame darbe buvo gautas dar didesnis kristalitinis Li_{1,2}Ti_{1,8}Al_{0,2}(PO₄)₃ keramikos laidis ($\sigma_b \approx 5 \cdot 10^{-1}$ S/m 298 K temperatūroje). Šio laidžio priklausose nuo temperatūros ties maždaug 300 K yra stebima anomalija – aukščiau šios temperatūros kristalitinio laidžio aktyvacijos energija yra 0,18 eV, o žemiau – 0,29 eV. Autoriai [29] nepateikia šio aktyvacijos energijų pokyčio paaiškinimo, taigi ši anomalija kelia abejonių, nes ir esant aukštesnėms temperatūroms buvo

išmatuota 0,30 eV kristalitinio laidžio aktyvacijos energija, tiesa, šiek tiek kitos cheminės sudėties junginyje ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$) [58]. Tarpkristalitinį $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikos laidį galima padidinti ieškant kitų keramikos gamybos sąlygų. Panaudojus mechaninės aktyvacijos metodą šios superjoninės keramikos laidis buvo padidintas iki $2 \cdot 10^{-3}$ S/m (esant kambario temperatūrai), o kristalitinis laidis gautas toks pats, kaip ir kitų autorių [104]. Pakeitus $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginio stochiometriją, t.y. vietoj dalies titano pridėjus ličio jonų, buvo ženkliai padidintas tarpkristalitinis keramikos laidis. Didžiausias tarpkristalitinis joninis laidis $\text{Li}_{1,3+4y}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7-y}(\text{PO}_4)_3$ sistemoje gautas kai $y = 0,1$ ($5 \cdot 10^{-3}$ S/m, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos tarpkristalitinis laidis 10^{-4} S/m), o kristalitinis keramikos laidis nepriklauso nuo y . Šiuo atveju tarpkristalitinis keramikos laidis padidėja dėl to, kad pakeitus junginio stochiometriją sumažėja nelaidžių fazių kiekis tarpkristalitinėje terpėje [37]. Labai dideli $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ stiklo keramikos kristalitinis ir bendrasis laidžiai buvo gauti panaudojus sol-gel metodą [39]. Esant kambario temperatūrai jie atitinkamai siekia $2,09 \cdot 10^{-1}$ S/m (kristalitinio laidžio aktyvacijos energija 0,29 eV) ir $6,13 \cdot 10^{-2}$ S/m. Naudojant sol-gel keramikų paruošimo būdą nereikalingos tokios aukštos medžiagos sintezės temperatūros, kurios įprastai siekia 1773 K. Geriausi rezultatai buvo gauti $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ iškaitinus aukščiausioje 1223 K temperatūroje 6 h. Esant tokiai temperatūrai mažai tikėtinas ličio praradimas, dėl ko autoriams pavyko gauti ypač švarias vienafazes medžiagas [39]. $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ superjoninis junginys buvo modifikuotas dalį P^{5+} pakeičiant kitais penkiavalenčiais elementais V^{5+} arba Nb^{5+} , tačiau naujų junginių joninio laidžio vertės nebuvo didesnės negu $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ [105].

$\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ sistemoje didinant x superjoninių keramikų joninis laidis didėja, o didžiausiu laidžiu pasižymi junginys su $x = 0,8$. Esant kambario temperatūrai jo joninis laidis yra palyginamas su $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ bei $\text{Li}_{1,4}\text{In}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ laidžiais ir siekia $2,4 \cdot 10^{-2}$ S/m, laidžio aktyvacijos energija – 0,32 eV. $\text{Li}_{1+x}\text{In}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ sistemoje laidžio prieklausoje nuo x yra stebimi

du maksimumai – vienas kai $x \approx 0,35$ (573 K temperatūroje $\sigma = 2$ S/m) ir antras kai $x \approx 1,8$ (573 K temperatūroje $\sigma = 0,8$ S/m) [44]. Tokia joninio laidžio kaita keičiant medžiagos stechiometriją yra siejama su medžiagos struktūros pakitimais, tačiau detalesnio paaiškinimo straipsnio autoriai nepateikia. Titano pakeitimo Ga^{3+} atveju $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ junginių grupėje maksimalus joninis laidis gaunamas kai $x = 0,6$ (10^{-3} S/m esant kambario temperatūrai), o Ti^{4+} pakeitimo Mg^{2+} atveju $\text{Li}_{1+2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ sistemoje – kai $x = 0,3$ (10^{-4} S/m esant kambario temperatūrai) [43]. Matome, kad abejose sistemose didžiausias joninis laidis yra gaunamas esant tai pačiai ličio jonų koncentracijai, nes pakeitus vieną titano joną magnio jonu kartu į junginį įvedame du papildomus ličio jonus, o pakeitus vieną titano joną galio jonu gauname tik vieną papildomą ličio joną [43].

Didžiausiu joniniu laidžiu $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$ ir $y = 0,8, 1,0$) sistemoje pasižymi $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}(\text{PO}_4)_3$ keramika, kurios kristalitinis laidis esant kambario temperatūrai yra $7,2 \cdot 10^{-2}$ S/m, jo aktyvacijos energija yra 0,34 eV. Be to ištirtuose junginiuose yra mažesnis titano kiekis, kuris gali padidinti elektroninį keramikos laidį dėl galimos titano redukcijos $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ [52]. Siekiant išplėsti šios sistemos laidžio tyrimus šiame darbe buvo sintezuoti ir ištirti $\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ge}_{1,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Al}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,4}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ junginiai.

Sistemoje $\text{Li}_{1+x+y}\text{Sc}_x\text{Y}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ didinant stechiometrijos faktorius x ir y tiek kristalitinis, tiek ir tarpkristalitinis keramikos laidžiai didėja [106-109]. $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,15}\text{Y}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos, išsamiai tirtos darbuose [110-112], kristalitinis laidis ir jo aktyvacijos energija yra pateikta 1.2.1 lentelėje.

Didžiausias joninis keramikos laidis buvo pasiektas $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje titano katijoną dalinai pakeitus aliuminiu ir itriu. Esant $T = 300$ K $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,15}\text{Y}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ kristalitinis laidis yra 0,42 S/m, šio laidžio aktyvacijos energija yra 0,25 eV; tarpkristalitinis laidis siekia net $2,5 \cdot 10^{-2}$ S/m, o jo aktyvacijos energija – 0,29 eV [59, 113]. Iš šių darbų matyti, kad Y^{3+} ypač

pagerina tarpkristalitinį keramikos laidį palyginus su $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramika.

[55] autoriai teigia, kad $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ kaip pradinė medžiaga yra perspektyvesnė už $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, nes Ge–O jungtis yra stipresnė už Ti–O jungtį, taigi NASICON struktūros karkasas turėtų silpniau veikti Li^+ jonus ir jų judris turėtų būti didesnis. Keičiant šiame junginyje Ge^{4+} joną Cr^{3+} arba Al^{3+} buvo žymiai padidintas joninis laidis. Sistemose $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ esant 573 K nuo $1,5 \cdot 10^{-3}$ S/m ($x = 0$) jis padidėjo iki 1,4 S/m pakeitimo aliuminiu atveju (kai $x = 0,5$) ir iki 1,1 S/m pakeitimo chromu atveju (kai $x = 0,3-0,4$). Net ir esant nedidelėms stochiometrijos faktoriaus x vertėms joninis laidis ženkliai padidėja, nes pasikeičia karkaso savybės ir padidėja ličio kiekis medžiagoje. Laidžio mažėjimas didesnį Ge^{4+} jonų kiekį pakeitus trivalenčiais katijonais aiškinamas tuo, kad pradeda formuotis kita fazė, mažinanti ličio judrį [55]. $\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ keramikas kristalizvus iš stiklo jų bendrasis laidis esant kambario temperatūrai buvo padidintas iki $5,7 \cdot 10^{-2}$ S/m [114] ([55] straipsnio autoriai keramikas gamino įprastu būdu ir esant 308 K išmatavo $2,9 \cdot 10^{-3}$ S/m joninį laidį). Priešingai negu [55] darbe, M. Cretin ir P. Fabri teigia, jog $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pagrindu pagaminti SJ yra labiau tinkami ličio pernašai nei $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ [56]. Kristalitinis joninis laidis sistemoje $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (šiuo atveju $M = \text{Ti}$ arba Ge) didėja junginyje didėjant ličio jonų kiekiui, o kai $x = 0,3$ didesniu kristalitiniu laidžiu pasižymi junginys su Ti (10^{-1} S/m esant 299 K) palyginus su junginiu, kuriame $M = \text{Ge}$ ($1,6 \cdot 10^{-2}$ S/m). Nepaisant to, kad sol-gel metodu buvo pagamintos keramikos, kurių kristalitai yra didesni negu įprastiniu kietųjų fazių reakcijų metodu gamintose keramikose, jų bendrasis joninis laidis yra mažesnis. Šis neįprastas eksperimentinis rezultatas yra paaiškinamas tuo, kad sol-gel proceso metu tarpkristalitinėse terpėse formuojasi nelaidi LiTiOPO_4 fazė, be abejo mažinanti ir bendrąjį keramikų laidį [56]. Elektrinių laukų dažnių diapazone iki 1 MHz esant kambario temperatūrai kristalitinio joninio keramikų laidžio dažniausiai nustatyti yra neįmanoma. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (čia $0 \leq x \leq 1,2$)

keramikų kristaliniškas laidis 153-285 K temperatūrų intervale buvo išmatuotas [57] darbe ir nustatytas šio laidžio maksimumas kai $x = 0,4-0,6$. Kai $T = 300$ K $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ keramikos laidis yra $5,4 \cdot 10^{-3}$ S/m [61]. Ištyrus $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ sistemą stochiometrijos parametras x keičiant nuo 0 iki 1 parodyta, kad didžiausią joninį laidį turi $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}(\text{Ge}_{0,67}\text{Ti}_{0,33})_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ [115]. Šiuo atveju keramikos buvo gamintos iš stiklo, o didžiausias laidis pasiektas $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}(\text{Ge}_{0,67}\text{Ti}_{0,33})_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ kristalizuojant 18 h esant 1223 K – $6,21 \cdot 10^{-2}$ S/m. Kristalizavus šio junginio keramiką ilgesnį laiko tarpą (24 h) joninis laidis sumažėja, ką autoriai paaiškina tuo, kad medžiagoje atsiranda porų ir įtrūkimų.

$\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių laidis keičiant temperatūrą kinta pagal Arenijaus dėsnį [54]. Jokių anomalijų net ir monoklininiame $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje, susijusių su faziniais virsmis, kaip kad pavyzdžiui $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ arba $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ atveju, stebėta nebuvo. Esant 298 K temperatūrai $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ joninis bendrasis laidis yra $4,7 \cdot 10^{-5}$ S/m, o jo aktyvacijos energija – 0,53 eV. Monoklininių $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių ($0 < x \leq 0,6$) laidžio aktyvacijos energijos sumažėja iki maždaug 0,45 eV, o romboedrinųjų ($0,8 \leq x \leq 1,2$) – iki 0,36 eV. Didžiausiu laidžiu pasižymėjo junginys, kurio $x = 0,8$ ($8,4 \cdot 10^{-4}$ S/m) [54].

1.2.1 lentelėje yra surašyti kai kurių NASICON struktūros Li^+ superjonikų kristalitiniai joniniai laidžiai ir jų aktyvacijos energijos.

1.2.1 lentelė. NASICON tipo Li^+ superjonikų kristalitiniai joniniai laidžiai ir jų aktyvacijos energijos kambario temperatūroje.

Junginys	σ_b , S/m	ΔE_b , eV	Literatūra
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,45	[29]
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,35	0,3	[58]
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,021	0,2	[58]
$\text{Li}_{1,4}\text{Y}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	0,18	0,27	[41]
$\text{Li}_{1,3}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,42	0,25	[59]
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,18	0,24	[48]
$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,33	[61, 116]
$\text{Li}_{1,3}\text{Cr}_{0,3}\text{Ge}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,34	[61]

NASICON struktūrinio tipo kietuosiuose elektrolituose joninį laidį iš esmės lemia trys faktoriai: 1. energinių terpių, kuriose yra Li^+ jonai, dydis; 2. O-O ryšių „lango“ perimetras (1.1.3 pav.), dažnai literatūroje apibūdinamas kaip susiaurėjimas jonų kelyje (angl.- *bottleneck*); 3. ličio ir gardelės O atomų ryšių stiprumas [17]. Prognozuoti $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x^{\text{III}}\text{M}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ junginių joninių laidžius vien tik remiantis joniniu spinduliu arba elementariosios kristalinės gardelės parametrais neįmanoma. Tai matosi ir iš 1.1.2 ir 1.2.1 lentelių – elementariųjų kristalinių gardelių (EKG) parametrai ir joninis laidis tarpusavyje nekoreliuoja, nors kai kurių tendensijų galima aptikti. Ličio SJ, tokiuose kaip Li_3N , Li_2O , Li_2SO_4 , joninis laidis ir jo aktyvacijos energija buvo skaičiuoti žinant tik šių junginių struktūrą [117]. Deja, nauji didelio joninio laidžio SJ remiantis kompiuteriniais skaičiavimais nebuvo atrasti. Šiuo metu joninės pernašos NASICON kristaluose sąlygas teoriškai įvertinti yra neįmanoma, todėl ieškant šio tipo superjonikų su kuo didesniu joniniu laidžiu yra remiamasi eksperimentiniais rezultatais [1].

Autoriai [2] parodė, kad $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikas galima laikyti gerais katijoniniais laidininkais. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikos elektroninis laidis esant 600 K temperatūrai $\sigma_{el} \approx 2,2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, o jų bendrasis joninis laidis $\sigma \approx (2-5) \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ monokristalo elektroninio ir

joninio laidžio vertės skiriasi net penkiomis eilėmis [2]. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemose elektroninės krūvio pernašos skaičius taip pat yra tik 10^{-5} [55], $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Y}, \text{La}, \text{Sc}, 0 \leq x \leq 1,9$) ir $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0,1 \leq y \leq 2,9$) SJ ličio pernašos skaičius yra 100 % [31].

Joninis laidis aprašomas taip:

$$\sigma = \mu Nq, \quad (1.2.2)$$

čia: N – judriųjų Li^+ jonų tūrinis tankis, μ – jų judris ir $q = Ze$ – elektrinis krūvis, Z – jonų valentingumas (Li^+ jonams $Z = 1$) ir e – elektrono krūvis. Kadangi ir krūvininkų judris, ir jų tūrinis tankis nuo temperatūros priklauso eksponentiškai, tai laidį galima užrašyti taip:

$$\sigma = \left[n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_N}{kT}\right) \right] \left[\frac{C}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right) \right] q, \quad (1.2.3)$$

čia: n_0 – didžiausias galimas krūvininkų tankis, ΔE_N – krūvininkų tankio aktyvacijos energija, ΔE_μ – krūvininkų judrio aktyvacijos energija ir C – konstanta. Taigi kristalitinio laidžio aktyvacijos energiją galima išreikšti:

$$\Delta E_b = \Delta E_N + \Delta E_\mu. \quad (1.2.4)$$

Iš Nernsto – Einšteino sąryšio žinoma, kad krūvininkų judris μ yra tiesiogiai proporcingas jų difuzijos koeficientui D :

$$\mu = \frac{qD}{kT}. \quad (1.2.5)$$

Difuzijos koeficientas nuo temperatūros priklauso taip:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right). \quad (1.2.6)$$

Iš (1.2.5) ir (1.2.6) formulų:

$$\Delta E_D = \Delta E_\mu. \quad (1.2.7)$$

Be to, pasinaudojus termiškai sužadintų šuolių modeliu, kuris yra realizuojamas kietuosiuose elektrolituose, difuzijos koeficientas su kampiniu dažniu $\omega = 2\pi f_b$ (f_b – jonų kristalituose relaksacijos dažnis) yra susijęs sąryšiu:

$$D = \chi \lambda^2 \omega, \quad (1.2.8)$$

čia: $\chi = 1/4$ yra konstanta, susijusi su dviejų krypčių elektriniu laidumu romboedrinės simetrijos kristale, γ – koreliacijos faktorius, l^2 – vidutinis kvadratinis šuolio nuotolis. Kristalituose jonų relaksacijos dažnio prieklausa nuo temperatūros aprašoma Arenijaus sąryšiu:

$$f_b = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_f}{kT}\right), \quad (1.2.9)$$

čia: ΔE_f yra dažnio kristalituose aktyvacijos energija, f_0 – dažnis, susijęs su žemiausiais gardelės fononiniais virpesiais. Taigi (1.2.4) lygybę galima perrašyti taip:

$$\Delta E_b = \Delta E_N + \Delta E_f. \quad (1.2.10)$$

Palyginus $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ pagrindu pagamintų superjonikų (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} keičiant kitais katijonais – Al^{3+} , Fe^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Mg^{2+} , Cr^{3+}) ličio jonų kristalitinio laidžio ir relaksacijos dažnio aktyvacijos energijas buvo gauta, kad $\Delta E_b \cong \Delta E_f$ [30, 41, 49, 118-120]. Šis eksperimentinis faktas parodo joninio laidumo mechanizmą šiuose junginiuose – kristalitinio laidžio temperatūrinę prieklausą lemia jonų judrio temperatūrinė prieklausa, o krūvininkų tankis nuo temperatūros nepriklauso.

Esaka ir kt. autoriai [121] parodė, kad į YPO_4 karkasą įterpus litį medžiagoje yra galima joninė Li^+ pernaša. Joninis $\text{Y}_{0,8}\text{Li}_{0,6}\text{PO}_4$ laidis esant 873 K temperatūrai yra 3,7 S/m. Panašiai šiame darbe buvo sukurti nauji ličio jonų laidininkai, Li^+ įterpus į monazito tipo CePO_4 . Iki šiol literatūroje nebuvo publikuota jokių duomenų apie $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ arba $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ joninio laidumo tyrimus.

Joninis laidumas $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x})\text{TiO}_3$ medžiagose atsiranda ličio jonams peršokant iš vieno A narvelio į kitą [71]. Jonų migracija vyksta pro 4 deguonies jonų „langą“ [66, 71]. Kai LLTO junginyje yra daug lantano, La^{3+} jonai blokuoja kelius ličio joninei pernašai [73]. Pavyzdžiui $\text{La}_{0,62}\text{Li}_{0,16}\text{TiO}_3$ joninė Li^+ pernaša vyksta tarp dviejų sluoksnių, kuriuose yra daug La, taigi tokių kristalų laidumas yra dvimatis. Junginiuose, kuriuose ličio yra daug (pvz. $\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$), galima jonų migracija tarp šių sluoksnių, taigi atsiranda kvazi

trimatė Li^+ katijonų difuzija [66]. $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ keramikose kurių $x = 0,09$ arba $0,1$ ties 200 K Arenijaus grafike yra stebimas laidumo mechanizmo kitimas. Žemiau šios temperatūros dominuoja dvimatė Li^+ jonų difuzija. Joninė pernaša galima tik išilgai sluoksnių, kuriuose nedaug La. Kvadratinių deguonies „langų“ perimetras išilgai šių sluoksnių (a ir b kryptimis, žr. 1.1.7 pav.) yra didesnis nei tarp sluoksnių La1 ir La2 (c kryptimi). Joninio laidžio aktyvacijos energija kai $T < 200\text{ K}$ yra $0,21\text{ eV}$. Jonų šuolio koreliacijos laikas, nustatytas iš NMR eksperimentų, yra apie 10^{-6} s (kai $T = 280\text{ K}$) ir jo aktyvacijos energija yra $0,21\text{ eV}$ – tokia pati, kaip ir joninio laidžio aktyvacijos energija. Pakėlus temperatūrą deguonies jonai virpėdami padidina rombo formos deguonies „langus“, tokiu būdu atsiranda Li^+ šuolių iš La2 sluoksniu į La1 sluoksnį galimybė, o ličio laidumas tampa trimatis. Joninio laidžio aktyvacijos energija kai $T > 200\text{ K}$ yra $0,28\text{ eV}$. Keičiantis laidumo mechanizmui plačiame temperatūrų intervale laidžio temperatūrinę priklausą aprašo VFT dėsnis [67, 69, 71].

Žemiau 400 K temperatūros LLTO joninis laidis kinta pagal Arenijaus dėsnį [70] ir $\sigma(x)$ turi maksimumą [73]. Didžiausiu joniniu laidžiu pasižymi $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x})\text{TiO}_3$ junginys, kurio $x = 0,08$. Esant kambario temperatūrai $\sigma = 8 \cdot 10^{-2}\text{ S/m}$ [122]. Priklausomai nuo stechiometrijos parametro x joninio laidžio aktyvacijos energijos kai $T < 400\text{ K}$ yra nuo $0,37$ iki $0,42\text{ eV}$. Aukštesnėse temperatūrose nei 300 K elektrinių laukų dažnių diapazone nuo 1 MHz iki 1 GHz LLTO kompleksinis laidis nebuvo tirtas.

LLTO elektroninis laidis yra nedidelis [73]. Esant 298 K temperatūrai medžiagos su $x = 0,11$ $\sigma_e = 5 \cdot 10^{-8}\text{ S/m}$. Esant 300 K temperatūrai šios medžiagos joninis laidis siekia $3,9 \cdot 10^{-2}\text{ S/m}$, taigi LLTO galima laikyti labai geru joniniu laidininku [123]. Darbe [122] buvo ištirtas ličio jonų ir elektronų elektrocheminis įterpimas į LLTO. Li^+ perovskito ABO_3 struktūroje užima A pozicijas, keturvalenčiai titano katijonai keičia valentingumą į $+3$, o gaunama sistema kai $x = 0,18$ yra aprašoma formule $(\text{La}_{0,59}\text{Li}_{0,24+dx}\square_{0,17-dx})(\text{Ti}_{dx}^{3+}\text{Ti}_{1-dx}^{4+}\text{O}_3)$. Didžiausias įterptas Li^+ jonų kiekis buvo $dx = 0,18$. Esant aukštoms

temperatūroms medžiagoje dominuoja joninis laidumas, o kai $T < 300$ K dominuoja elektorninis laidumas [122].

LLTO yra galimas protoninis laidumas, todėl ši medžiaga gali būti naudojama pH jutikliuose [124, 125].

1.3. Sąryšiai tarp cheminės sudėties ir elektrinių savybių deguonies vakansijų laidininkuose

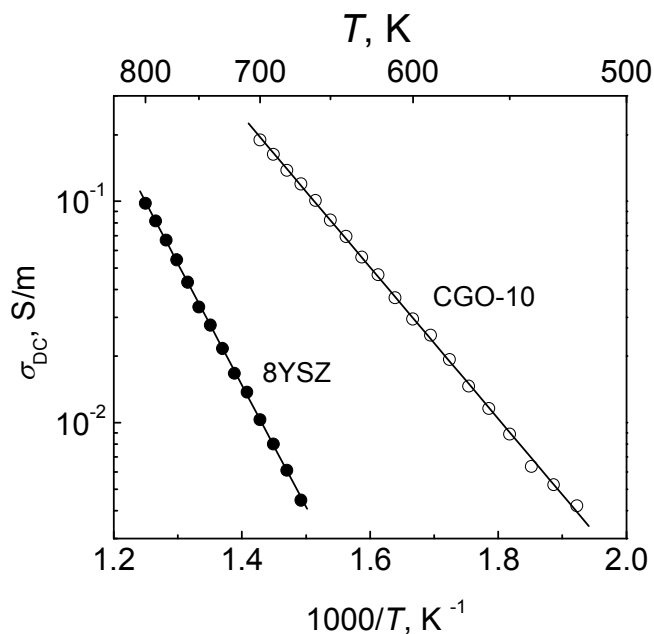
Joninis ZrO_2 laidis yra mažas. Kristalinėje ZrO_2 gardelėje vienam Zr^{4+} katijonui tenka du O^{2-} anijonai. Į kristalinę cirkonio dioksido gardelę įvedus pavyzdžiui CaO , Ca^{2+} katijonai užima Zr^{4+} pozicijas, o O^{2-} jonai užima pozicijas deguonies dalinėje gardelėje. Tačiau su kiekvienu įvestu Ca^{2+} katijonu yra įvedamas tik vienas O^{2-} anijonas, taigi CaO generuoja vieną deguonies vakansijų. Tokiu būdu yra sukuriamos sąlygos deguonies jonams judėti iš vienos vakansijos į kitą. Kai $T = 1273$ K, ZrO_2 - CaO struktūra yra stabili kai CaO koncentracija siekia 20 mol%, tačiau joninio laidžio maksimumas buvo nustatytas esant 12 mol% CaO koncentracijai kietajame tirpale. Šis faktas paaiškinamas tuo, kad esant didelėms deguonies vakansijų koncentracijoms Ca^{2+} su jomis gali sudaryti kompleksus ir bloginti sąlygas deguonies pernašai. Be to, įvedus didelį kiekį priemaišų CaO gali pradėti telktis „salelėse“ ir sudaryti antrą fazę medžiagoje arba Ca^{2+} katijonai užimti ne padėtis mazguose, o tarpmazgiuose [126]. Esant 700 K temperatūrai $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ monokristalo joninis laidis yra $1,58 \cdot 10^{-4}$ S/m, jo aktyvacijos energija $\Delta E = 1,26$ eV. 450-1200 K temperatūrų intervale joninis šio monokristalo laidis kinta pagal Arenijaus dėsnį [78, 127]. Panašiai vakansijų kiekį galima padidinti ir įvedus kitokių priemaišų, kaip pavyzdžiui MgO . $Zr_{0,85}Mg_{0,15}O_{1,85}$ kristalų elektrinės savybės buvo tirtos darbuose [128-130].

Analogiškai į ZrO_2 kristalą galima įvesti Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 [81] arba In_2O_3 [86] priemaišų. Šiuo atveju kiekvienas molis įvedamų priemaišų generuoja $\frac{1}{2}$ molio $V_O^{\bullet\bullet}$ [1, 131]. Ypač didelis dėmesys buvo skirtas YSZ, nes šios medžiagos keramika pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis,

atsparumu oksidacijai, yra nelaidi elektronams, taigi gali būti naudojama SOFC kaip deguonies jonams laidži membrana. Tiek TZP (tetragoninės simetrijos YSZ), tiek FSZ (kubinės simetrijos YSZ) yra geri deguonies vakansijų laidininkai [77]. 3 mol% Y-TZP kristalitinio joninio laidžio esant 573 K temperatūrai $\sigma_b = 1,11 \cdot 10^{-3}$ S/m, o jo aktyvacijos energija yra 0,82 eV [82]. [132] darbe buvo tirtos YSZ keramikos, kuriose Y_2O_3 priemaišų kiekis buvo keistas plačiame intervale – nuo 3 mol% iki 20 mol%. Yra parodyta, kad esant 1000 K temperatūrai didžiausiu kristalitiniu laidžiu pasižymi 6-8 mol% YSZ, o tetragoniniai kristalitai (kai Y_2O_3 yra 3 mol%) turi didesnę joninį laidį tik kai temperatūra yra žemesnė nei 600 K. Didinant Y kiekį kristalitinio joninio laidžio aktyvacijos energija didėja nuo 0,96 iki 1,38 eV [132]. [133-135] darbuose buvo parodyta, kad didžiausiu laidžiu pasižymi $ZrO_2 - 8 \text{ mol}\% Y_2O_3$. Esant 673 K temperatūrai kristalitinio 8 mol% YSZ laidžio yra $7,3 \cdot 10^{-3}$ S/m, $\Delta E = 1,05$ eV [136], šio cheminio sąstato monokristalo laidžio temperatūrinė priklausomybė yra pavaizduota 1.3.1 pav. [137]. Kai Y_2O_3 koncentracija būna didesnė už 8 mol%, joninis YSZ laidis stipriai mažėja dėl tų pačių priežasčių, kaip ir CaO priemaišų atveju [138]. 10 mol% Y_2O_3 -90 mol% ZrO_2 keramikos buvo kepinamos esant skirtingoms kepinimo temperatūroms (T_{kep}) – nuo 1573 K iki 2173 K. Ištyrus jų kompleksinį laidį, išmatuotą plačiame elektrinių laukų dažnių intervale esant skirtingoms temperatūroms, buvo parodyta, kad kristalitinio laidžio nepriklauso nuo keramikos paruošimo technologinių sąlygų, o tarpristalitinio laidžio didėja didinant T_{kep} . Kristalitų dydžiai didinant T_{kep} didėja tiesiškai, o priemaišos telkiasi tarpkristalitinėse terpėse [139].

Viena galimybių sumažinti SOFC darbo temperatūrą yra ploninti membranos storį. Yra žinoma nemažai metodų plonesiems YSZ sluoksniams gaminti. Visus juos galima būtų suskirstyti į fizikinius ir cheminius. Cheminiams priskiriami šie metodai: cheminis garų nusodinimas (CVD), elektrocheminis garų nusodinimas (EVD), sol-gel metodas, purškimo pirolizė. Fizikiniai metodai yra šie: purškimas esant aukštomis temperatūroms, pavyzdžiui užpurškimas su liepsna, elektrinio lanko metodas arba plazminis

purškimas, taip pat impulsinis lazerinis nusodinimas (PLD), lazerinis purškimas [140]. Šiame darbe YSZ sluoksniams gaminti buvo pasirinktas magnetinio dulkinimo metodas.



1.3.1 pav. 8 mol% YSZ monokristalo (8YSZ) [137] ir $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO-10) [150] laidžių nuolatinei srovei priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

palyginamas su įprastinės SOFC katodams naudojamos medžiagos $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ joniniu laidžiu ($\sigma = 1,7 \cdot 10^4$ S/m). Esant 1273 K temperatūrai 25 mol% $\text{InO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ laidis yra 8 S/m ir yra palyginamas su 8 mol% YSZ laidžiu (10 S/m) [86]. Taigi, didelis joninis bei elektroninis laidžiai bei panašus $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ junginių plėtimosi koeficientas į YSZ leidžia šias medžiagas naudoti SOFC katodams. Iš kitos pusės $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_3$ (LSC) SOFC katodams netinka dėl didelio plėtimosi koeficientų skirtumo tarp šios medžiagos ir YSZ (nebent tarp katodo ir elektrolito membranos yra naudojamas dar vienas sluoksnis, kaip pavyzdžiui aprašoma darbe [141]). Paprastai dabar SOFC katodams yra naudojami junginiai, tokie kaip $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF),

Priešingai nei prieš tai aprašytos medžiagos, $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ yra joninis-elektroninis laidininkas [86]. Kai In_2O_3 didelis kiekis > 92 mol% arba kai egzistuoja dvi fazės $\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ laidumas yra n-tipo (Zr^{4+} yra donoras In_2O_3). Didžiausias joninis laidis šioje sistemoje buvo nustatytas 80 mol% $\text{In}_{1,5}\text{O}$ - 20 mol% ZrO_2 , šio junginio $\sigma = 3,3 \cdot 10^4$ S/m (kai $T = 1273$ K) ir yra

$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM, jo joninis laidis 10^{-5} S/m) [142] arba $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LBCF) [143].

SOFC anodams tinkančios medžiagos paprastai yra paruošiamos kaip kieto elektrolito ir Ni porėtas kompozitas. Elektrolitas užtikrina gerą deguonies pernašą, o nikelis – elektronų, be to, šis metalas katalizuoja angliavandenilių, naudojamų kaip kuras, skilimo reakciją [144-146]. Anodai, pagaminti iš Ni-YSZ kompozitinės keramikos, yra aprašomi [147-149] darbuose. CeO_2 , legiruotas kitų metalų oksidais yra geras deguonies laidininkas. Esant 773 K temperatūrai $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ joninis laidis yra 0,35 S/m, jo aktyvacijos energija – 0,89 eV [88]; $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ joninis laidis yra 0,63 S/m, laidžio aktyvacijos energija – 0,6 eV [97], o šios cheminės sudėties keramikos laidžio temperatūrinė prieklausa yra pavaizduota 1.3.1 pav. [150]. Nepaisant didelio joninio laidžio (didesnio už YSZ), cerio gadolinio oksidas paprastai nėra naudojamas SOFC membranų gamyboje dėl to, kad esant mažam daliniam deguonies slėgiui (H_2 atmosferoje) Ce^{4+} redukuojasi iki Ce^{3+} ir medžiagoje atsiranda elektroninio laidumo komponentė [151, 152]. Šiuo metu sparčiai yra tiriami kompozitai, kuriuose elektrolitas yra $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [146, 153, 154].

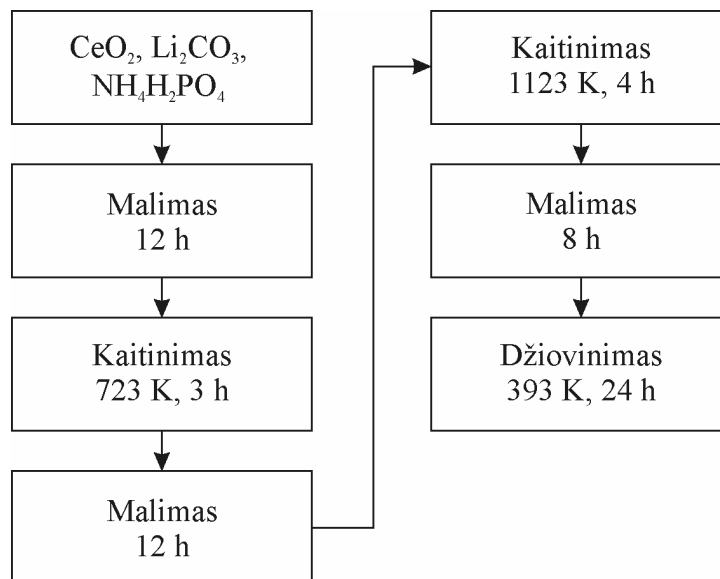
Yra nemažai darbų, kuriuose buvo pagaminti ir ištirti SOFC naudojamų elektrolitų membranų [155-157] ir katodų [158-161] plonieji sluoksniai. Tačiau apie SOFC anodų, kurių kristalitų dydžiai yra nanometrinių matmenų, mikrostruktūrą ir elektrochemines savybes buvo žinoma labai nedaug. Buvo pademonstruota, kad purškimo pirolizės metodu galima suformuoti CeO_2 sluoksnius ant optinio silicio stiklo, erbiu stabilizuoto cirkonio oksido ir β -kvarco padėklų [162] arba CeO_2 ir $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9-\delta}$ ant safyro padėklo [163] bei gaunamų plonų sluoksnių kristalitai yra nanometrinių matmenų. Šio darbo vienas tikslų buvo purškimo pirolizės metodu pagaminti ir ištirti NiO-CGO sluoksnių elektrochemines savybes.

2. Darbo metodologija

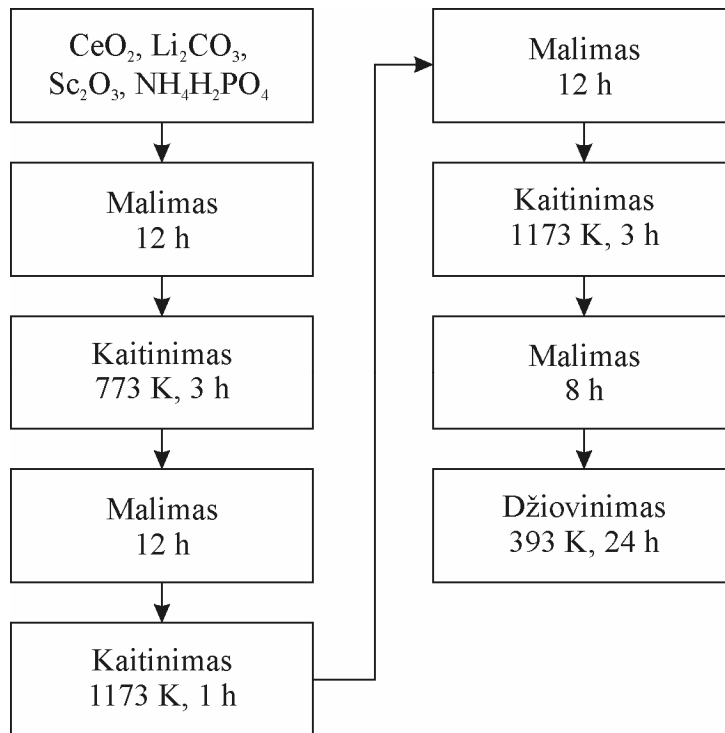
Ličio jonų kietieji elektrolitai buvo pagaminti kietųjų fazių reakcijų metodu ir kepintos jų keramikos, parenkant skirtingas keramikų gamybos sąlygas. YSZ sluoksniai buvo pagaminti magnetroninio dulkinimo metodu, o Ni-CGO sluoksniai – purškimo pirolizės metodu bei vėliau kristalizuojami. Superjoninių medžiagų tyrimams buvo naudoti Rentgeno spindulių difrakcijos, DTA, TGA, SEM, XPS ir kompleksinės varžos spektroskopijos metodai.

2.1. Junginių su Li^+ jonų pernaša sintezė

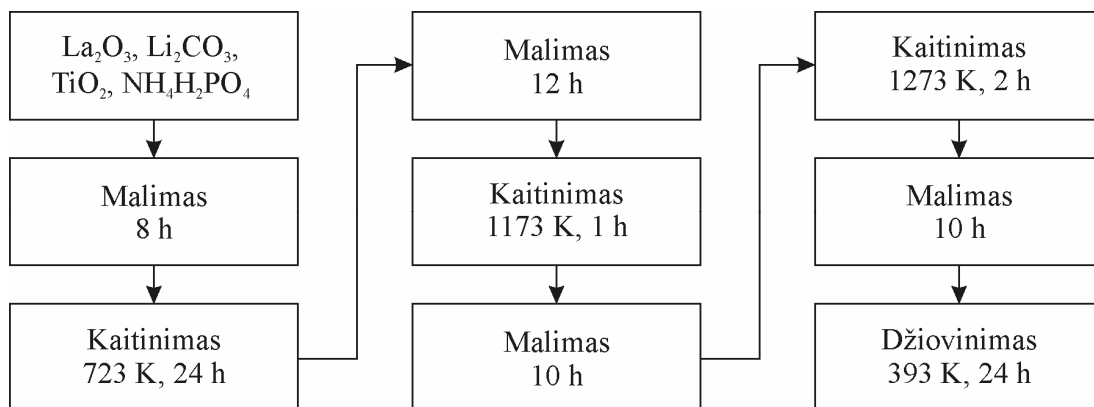
Disertaciniame darbe ličio SJ buvo pagaminti kietųjų fazių reakcijų metodu. Reikiami pradinių medžiagų kiekiai, priklausomai nuo norimo gauti junginio stochiometrijos, buvo sumaišomi etilo alkoholyje ir ši emulsija malama planetiniame malūne. Vėliau mišiniai buvo kaitinami. Technologinės kietųjų fazių reakcijų sekos kiekvienai medžiagų grupei yra pavaizduotos 2.1.1-2.1.7 pav.



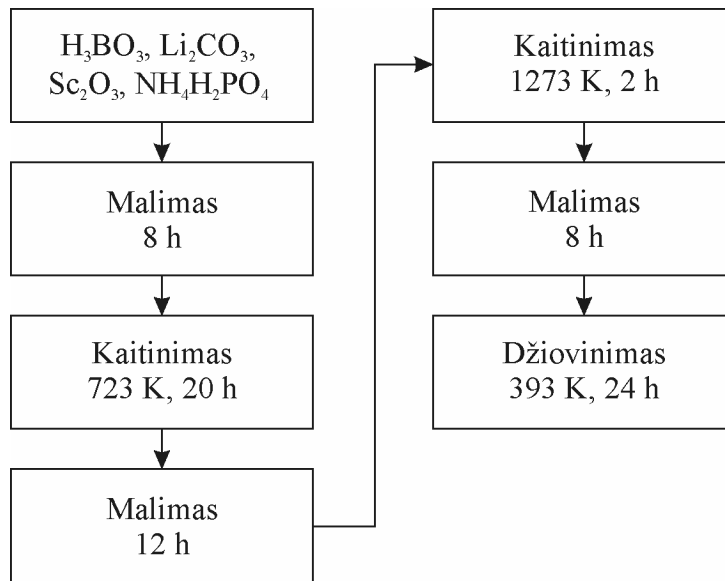
2.1.1 pav. $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ junginio sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.



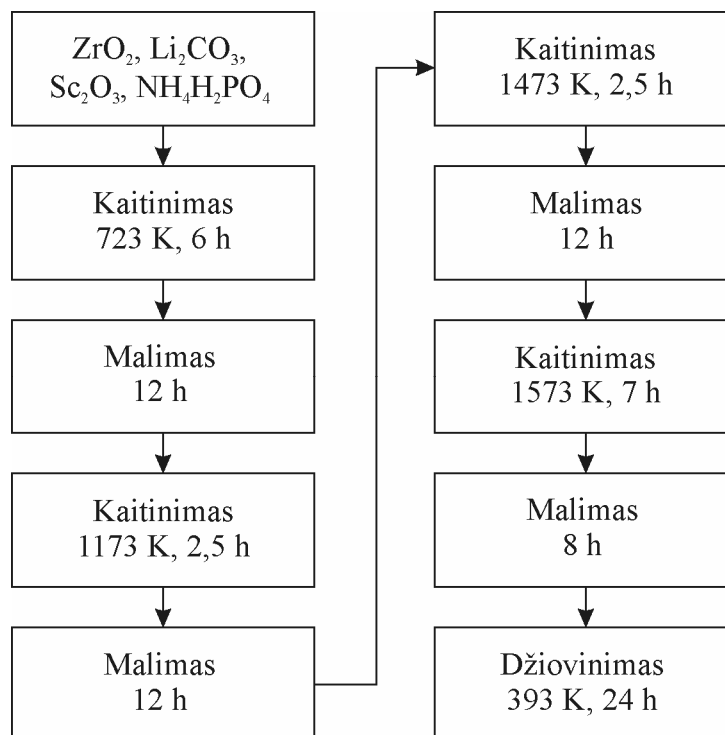
2.1.2 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,7}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginio sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.



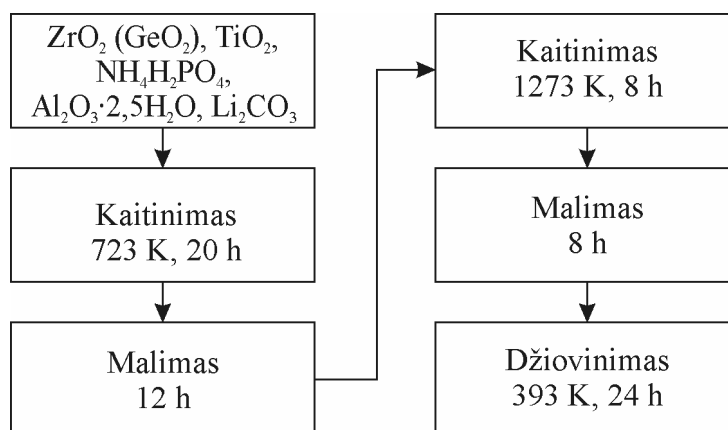
2.1.3 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginio sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.



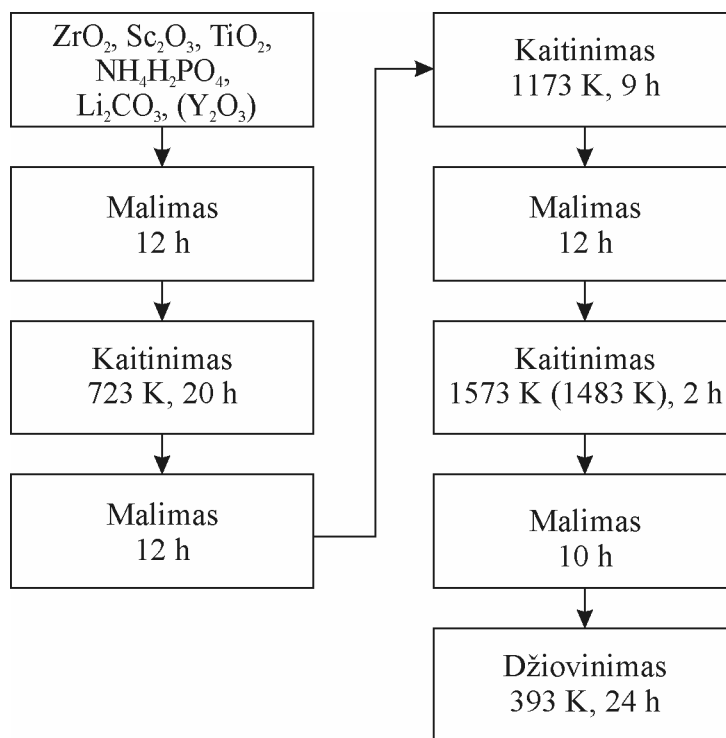
2.1.4 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių grupės sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.



2.1.5 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ junginių grupės sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.

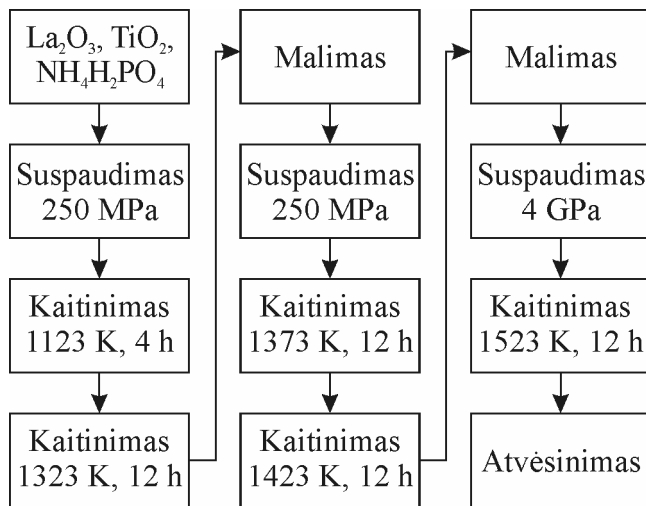


2.1.6 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.



2.1.7 pav. $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių grupės sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.

Panašiai kaip ir ličio fosfatų junginiai buvo gaminama perovskito tipo $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) superjoninė medžiaga. Principinis kietųjų fazių reakcijos skirtumas tas, kad stochiometrinis mišinys buvo kaitinamas prieš tai jį supresavus į tabletes. Reakcijos schema yra pavaizduota 2.1.8 pav.



2.1.8 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) junginio sintezės kietųjų fazių reakcijų metodu schema.

2.2. Li^+ ir $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$ laidžiųjų keramikų ir storųjų sluoksnių gamybos technologijos

Iš gautų ličio superjoninių medžiagų buvo gaminamos keramikos. Iš pradžių milteliai presu buvo suspausti ore 300 MPa slėgiu. Gautas 8 mm skersmens ir maždaug 3-5 mm aukščio tabletes sudaro maždaug 70 % medžiagos ir 30 % oro. Didesnis tankis yra pasiekiamas bandinius atkaitinus esant jų kepinimo temperatūrai (T_{kep}). Kepinimo temperatūra kiekvienai medžiagai yra unikali ir paprastai nustatoma iš dilatometrinių tyrimų. Norint geriau suprasti keramikų mikrostruktūros ir elektrinių savybių sąsajas buvo gaminami keramikiniai bandiniai, kurių kepinimo trukmės skirtingos. Visų medžiagų kepinimo temperatūros ir kepinimo trukmės yra pateikiamos 2.2.1 lentelėje. Temperatūros didinimo ir mažinimo greitis buvo 6 K/min.

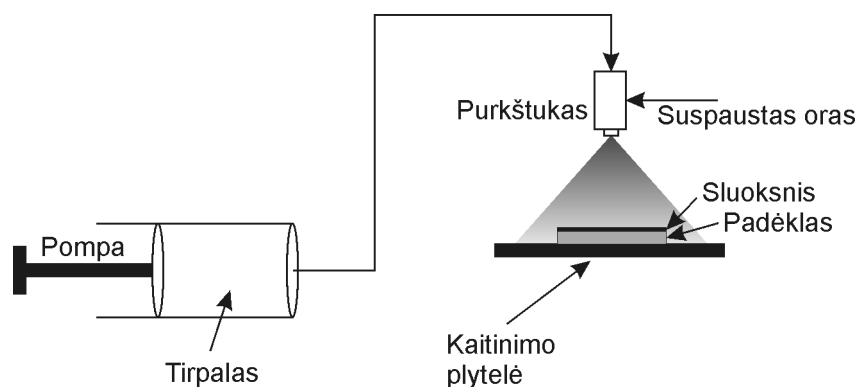
2.2.1 lentelė. Ličio superjoninių keramikų kepinimo temperatūros (T_{kep}) ir kepinimo trukmės (t_{kep}).

Medžiaga	T_{kep} , K	t_{kep} , h
$\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$	1163	1, 2, 3, 10
$\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$	1083	1
$\text{Li}_3\text{Sc}_{0,7}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	1273	1, 5
$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	1403	1, 3, 5, 10
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	1643	1
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1583	1, 2, 3
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{B}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	1483	1, 2, 3
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,7}\text{B}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	1283	1, 2, 3
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	1033	1, 2, 3
$\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$	1053	1, 2, 3
$\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$	843	1
$\text{Li}_{1,1}\text{Sc}_{0,1}\text{Zr}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$	1643	1
$\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$	1643	1
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	1643	1
$\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1673	1
$\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Al}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	1673	1
$\text{Li}_{1,3}\text{Zr}_{1,4}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	1673	1
$\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1363	1
$\text{Li}_{1,2}\text{Ge}_{1,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Al}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	1363	1
$\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,4}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	1363	1
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1573	1
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1483	1
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	1573	1
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1483	1

Ni-CGO sluoksniai buvo gaminami purškimo pirolizės metodu. Padėklams buvo naudojamos YSZ (TZ-8Y, Tosoh, Japonija) ir CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9-x}$, 99,9%, Praxair, Woodinville, WA, JAV) keramikos. Jos buvo

gaminamos taip: iš pradžių milteliai buvo suspausti presu 28 MPa slėgiu (2 min), po to suspausti izostatiškai 280 MPa slėgiu (3 min, naudotas izostatinis presas Paul Weber Maschinen und Apparatebau) ir gautos tabletės kepinamos 4 h. CGO kepinimo temperatūra buvo 1873 K, o YSZ – 1773 K. Kaitinimo greitis buvo 3 K/min, o šaldymo – 5 K/min. Abu keramikų paviršiai buvo poliruojami. Poliravimui naudotose suspensijose (Struers DiaPro Nap B) smulčiausios deimantinės dalelės buvo 1 μm matmenų.

Tirpalai purškimo pirolizei buvo gauti ištirpinus reikiamus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kiekius 10 : 90 vol% etanolio ir tetraetilenglikolio mišinyje. Bendra druskų koncentracija buvo 0,1 mol/l. Purškimo pirolizės schema yra pavaizduota 2.2.1 pav. Tirpalai yra su oro srove užpurškiami ant įkaitinto padėklo. Ant įkaitinto padėklo tirpiklis išgaruoja ir formuojasi amorfiniai NiO-CGO sluoksniai, siekiantys 400 ± 100 nm.



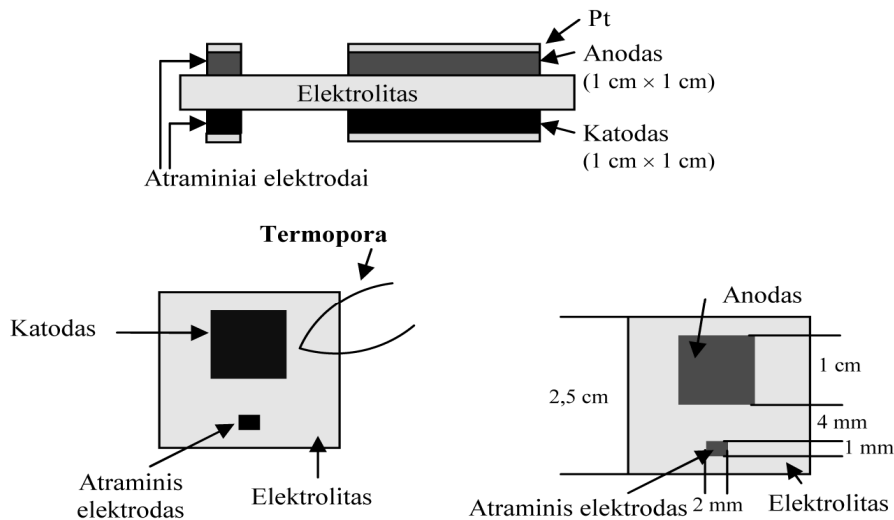
2.2.1 pav. Purškimo pirolizės schema.

Purškimo pirolizės sąlygos buvo tokios: darbinis atstumas – 45 cm, oro slėgis – 1 baras, tirpalo purškimo greitis – 30 ml/h, nusodinimo laikas – 180 min, padėklo temperatūra 700 K. Reikia pažymėti, kad šios sąlygos priklausomai nuo padėklo, purškiamo tirpalo cheminės sudėties yra šiek tiek skirtingos. Svarbu jas parinkti taip, kad sluoksnio storis didėtų greitai (jei padėklo temperatūra bus per didelė, tai kartu su tirpikliu garuos ir norimos nusodinti medžiagos), o purškimo laiką riboja sluoksnio storis – storesni nei 1 μm sluoksniai, suformuoti purškimo pirolizės metodu, sutrūkinėja. Reikiamos konfigūracijos sluoksniai ant padėklo yra užpurškiami per kaukę

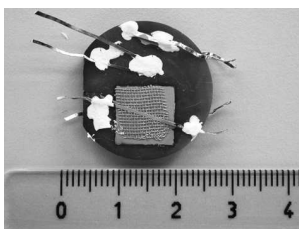
(naudota 0,1 mm molibdeno skarda) – suformuojamas $10 \times 10 \text{ mm}^2$ matmenų elektrodas ir 4 mm nuo jo nutolęs atraminis elektrodas.

Gauti amorfiniai sluoksniai buvo kristalizuojami esant įvairioms temperatūroms (nuo 920 iki 1470 K). Priklausomai nuo parinktos kristalizacijos temperatūros gaunami skirtingo dydžio NiO ir CGO kristalitai (nuo 2 nm iki 260 nm). Aukštoje temperatūroje sluoksniai buvo išlaikomi 10 h, taip yra užtikrinama visiška sluoksnio kristalizacija. Kaitinimo ir šaldymo greitis buvo 3 K/min. Parenkant nedidelį temperatūros keitimo greitį yra išvengiama sluoksnio trūkinėjimų.

Srovės kolektoriai buvo gaminami iš platinos. Iš pradžių 30 nm Pt sluoksnis yra uždulkinamas. Šis sluoksnis labai pagerina Pt adheziją. Vėliau elektrodas yra uždažomas Pt pasta ir prilipinamas Pt tinklelis. Pt pastos tirpikliai yra išgarinami esant 923 K temperatūrai. Suploti platininiai laideliai buvo priversti prie kontaktų ir prie elektrolito priklijuoti nelaidžiais keraminiais klijais. Schematiškai laboratorinė kuro gardelė yra pavaizduota 2.2.2 a pav., o jos nuotrauka 2.2.2 b pav.



a)

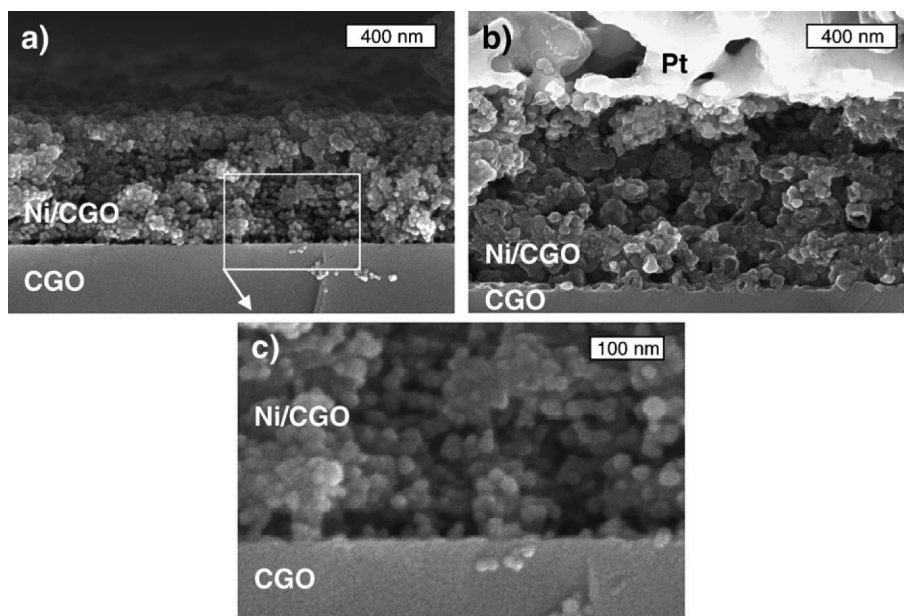


b)

2.2.2 pav. Laboratorinės kuro gardelės schema (a) ir nuotrauka (b).

NiO buvo redukuojamas iki metalinio Ni vandenilio atmosferoje esant aukštai temperatūrai (900 K). Tokiu būdu buvo sudaromas didelis anodo porėtumas, priklausantis nuo NiO ir CGO santykio. Teoriškai apskaičiuotas porėtumas siekė maždaug 30 %. Po nikelio oksido redukcijos tūrinis Ni ir CGO santykis sudarė 60/40 vol.%. Kadangi šiame darbe buvo tiriami kuro gardelių anodai, tai katodas buvo gaminamas iš platinos arba suformuojama simetrinė celė, kurios abejose elektrolito pusėse yra Ni/CGO.

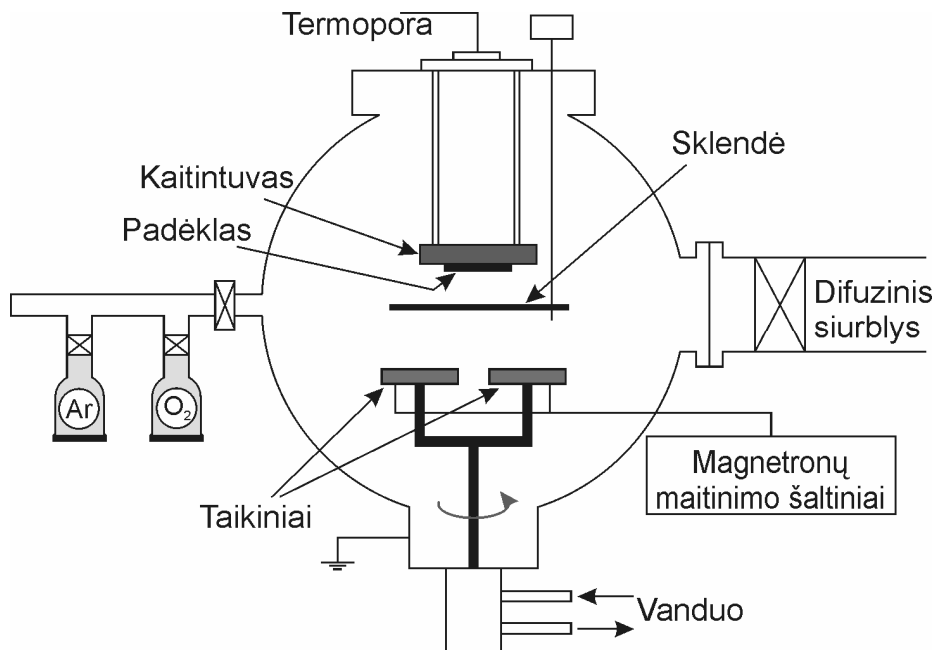
Ištirus elektrines kuro gardelių savybes jos buvo perlaužtos ir nufotografuotos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (Carl Zeiss Leo 1530). Anodų, kurių kristalitai yra skirtingų dydžių, skerspjūviai yra pavaizduotas 2.2.3 pav.



2.2.3 pav. 60/40 Ni/CGO anodų su a,c) 16 nm ir b) 53 nm kristalitų dydžiais SEM nuotraukos.

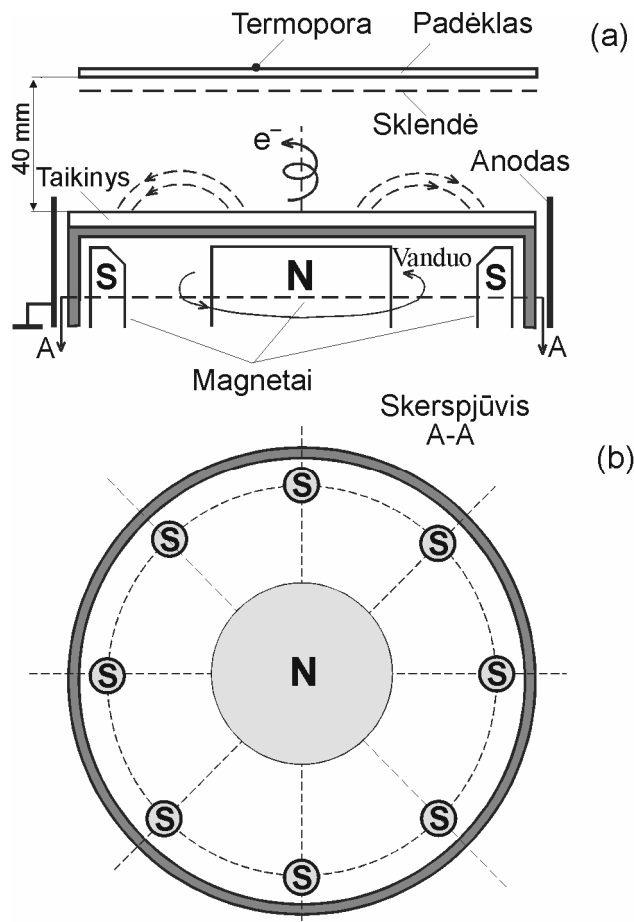
ZrO₂-8 mol% Y₂O₃ sluoksniai buvo pagaminti magnetroninio dulkinimo metodu. Aparatūra schematiškai yra pavaizduota 2.2.4 pav. Ją sudaro 1,2 m³ tūrio vakuumo kamera, kurioje rotoriniu ir difuziniu vakuuminiais siurbliais yra pasiekiamas 10⁻⁴ Pa slėgis. Ar + O₂ darbinių dujų mišinys yra suformuojamas tikslia vožtuvų ir dujų tėkmės stebėjimo sistema. Formuojamo sluoksnio padėklas yra kaitinamas kaitintuvu ir termopora matuojama jo

temperatūra. Sklendė atskiria padėklą nuo dviejų magnetronų su atskirais maitinimo šaltiniais.



2.2.4 pav. Magnetroninio dulkinimo aparatūros schema.

Schematiškai šiame darbe naudotas magnetronas yra pavaizduotas 2.2.5 pav. Jame elektrinis ir magnetinis laukai yra statmeni, taigi elektronai, išlėkę iš katodo, juda cikloidėmis. Žymiai padidėjus elektronų lėkio keliui jų energija yra efektyviai perduodama Ar dujoms jonizuoti. Tokiu būdu taikinio medžiaga (katodas) yra labai efektyviai dulkinama argono jonais, kas ir lemia santykinai didelius sluoksnio augimo greičius.



2.2.5 pav. Magnetrono schema.

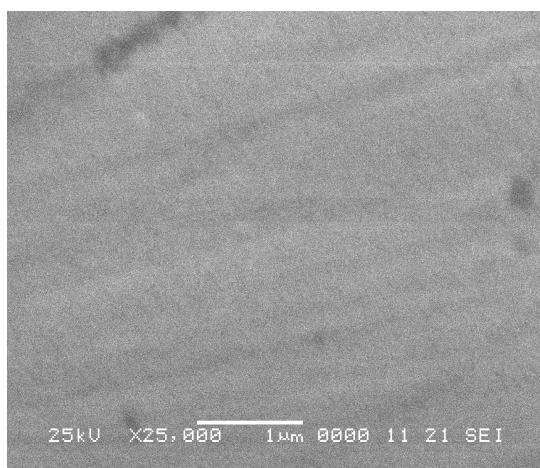
Magnetronas buvo prijungtas prie $2 \cdot 10^3$ Hz 320-350 V ir 1-1,5 A srovės generatoriaus. Katodas buvo paruoštas iš 92 wt.% Zr + 8 wt.% Y ir nusodinamas atliekamas darbiniame deguonies dujų mišinyje. Norimos stochiometrijos sluoskniai yra nusodinami parinkus tinkamą deguonies dalinį slėgį vakuuminėje kameroje. Neigiami deguonies jonai, veikiami potencialų skirtumo, susidariusio tarp plazmos ir katodo, yra pagreitinami padėklo link ir nudulkina ant padėklo nusodinamą ploną sluoksnį. Kadangi skirtingų atomų nudulkėjimo koeficientai yra skirtingi, keičiasi ir nusodinamojo sluoksnio stochiometrinė sudėtis. Dalinis O₂ dujų slėgis buvo keičiamas nuo 0,25 iki 1,8 Pa. Padėklams buvo naudojami aukštatempatūris lydinys alloy-600 (šiam darbe bandiniai, kurių padėklas buvo šis lydinys, žymimi L600) ir Ni-cermeto keramikos (žymima NiOYSZ). Ni-cermetui gaminti buvo naudojamas NiO milteliai ir 8 mol% itriu stabilizuotas cirkonio oksidas (Tosoh), YSZ ir

NiO masės santykis buvo apie 5. Ni-cermetas buvo kepinamas 5 h esant 1573 K temperatūrai. Padėklų temperatūra nusodinant sluoksnius buvo keičiama nuo 293 iki 533 K. Technologinės sąlygos, nusodinant šiame darbe tirtus ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 sluoksnius, yra pateikiamos 2.2.2 lentelėje.

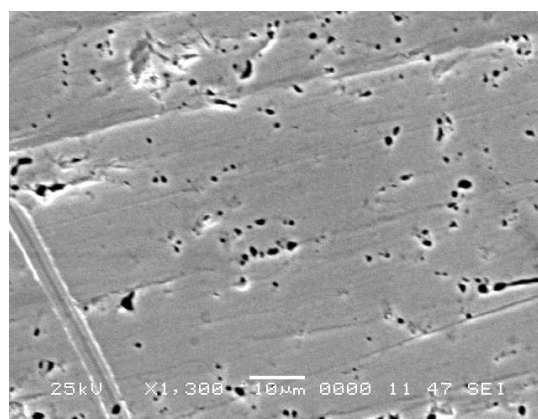
Tipiniai sluoksnių augimo greičiai buvo 0,6-0,9 $\mu\text{m}/\text{h}$ ir gautų sluoksnių storiai buvo nuo 0,5 iki 4,5 μm . Magnetroninio dulkinimo metu dulkinami atomai įgyja didelę energiją (apie 8-10 eV), palyginus su garinamais termiškai arba elektronų pluoštu (tipiškai mažiau nei 1 eV). Tai lemia geras magnetroninio dulkinimo metodu gautų sluoksnių savybes – didelį tankį, gerą adheziją. YSZ sluoksnių, nusodintų ant alloy-600 ir Ni-cermeto padėklų SEM nuotraukos yra pavaizduotos 2.2.6 pav. Jose matosi nedidelių įtrūkimų ir keraminės medžiagos salelių.

2.2.2 lentelė. Technologinės YSZ sluoksnių dulkavimo magnetronu sąlygos.

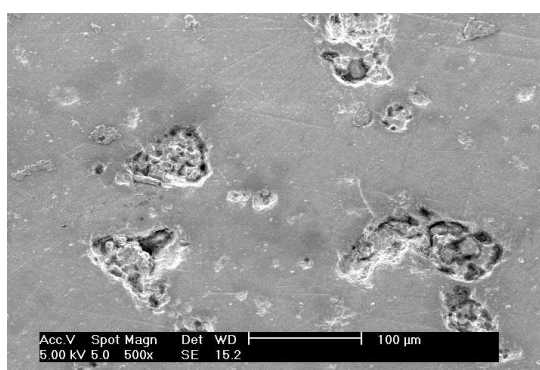
Padėklas	P_{darbinis} Pa	t , h	T , K	$U_{\text{magnetrono}}$, V	$I_{\text{magnetrono}}$, A	Prieštampis, V	Sluoksnio storis, μm
L600-2-2	0,5	0,5	453	307	1,48	0	0,5
L600-3-2	0,5	1	533	318	1,5	0	1
L600-4-2	0,5	1	463	316	1	0	0,1
L600-5-2	0,5	1		312	1,5	0	0,2
L600-08-01	1,8	5	493	330	1	100	2,4
L600-10-01	1,8	10	293	320	1	100	4,71
NiOYSZ 4	1,8	5	473	360	1,5	100	4,48
NiOYSZ 6	1,8	5	473 (prieš nusodinimą)	320	1	100	2,7
NiOYSZ 7	1,8	5	533 (prieš nusodinimą)	325	1,5	100	4



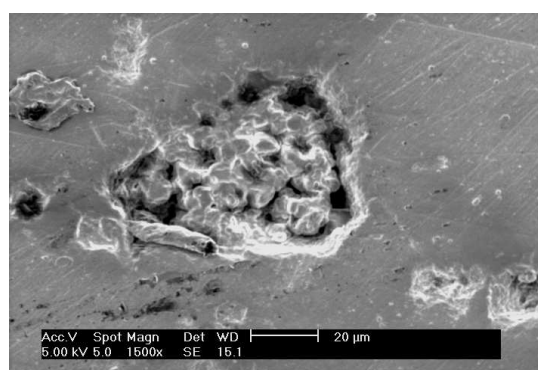
(a)



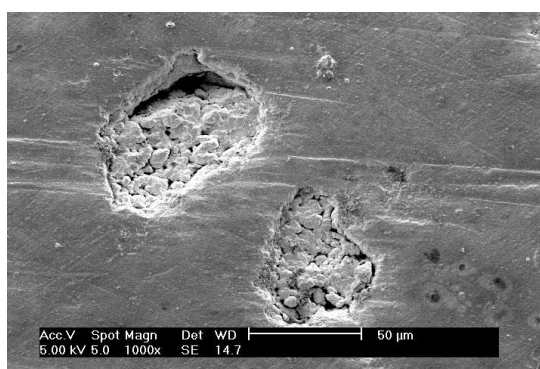
(b)



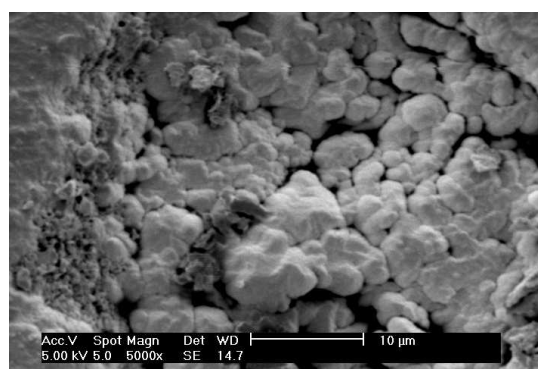
(c)



(d)



(e)



(f)

2.2.6 pav. YSZ sluoksnių SEM nuotraukos: a) L600-3-2, b) L600-5-2, (ant lydinio alloy-600) c, d) NiOYSZ 6 ir e, f) NiOYSZ 7 (ant Ni-cermeto padėklo).

2.3. Superjoninių medžiagų tyrimo metodai

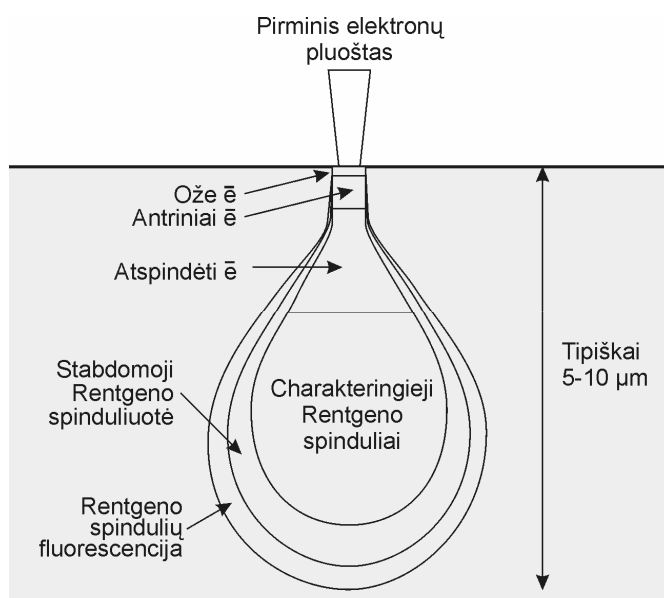
Rentgeno spindulių difrakcija. Gautų superjoninių medžiagų struktūra ir elementarios kristalinės gardelės parametrai buvo nustatyti iš Rentgeno spindulių difrakcijos nuo miltelių tyrimo rezultatų. Spektrams išmatuoti buvo naudojami keli Rentgeno spindulių difraktometrai. Buvo matuojama ore esant kambario temperatūrai, naudojant $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ rentgeninius spindulius. Spektrometru DRON 3 M spinduliuotės kritimo kampas 2θ buvo keičiamas nuo 6 iki 80° $1^\circ/\text{min}$ greičiu. PHILIPS X-Spert spektrometru Rentgeno spindulių difrakcijos spektras buvo registruojamas nuo 5 iki 95° tolydinio matavimo režimu, kuris atitinka matavimą $0,017^\circ$ žingsniu, kiekvieną spektro tašką registruojant 40 sekundžių. Matuojant BRUCKER D8 Advance spektrometru 2θ buvo keičiamas nuo 6 iki 80° 0.02° žingsniu (registravimo laikas 1-8 s).

Gautos rentgenogramos buvo išanalizuotos ir nustatyta tirtųjų superjoninių medžiagų kristalinė struktūra bei elementariosios kristalinės gardelės parametrai a , b , c , γ , jos tūris bei teorinis tankis d_{XRD} .

DTA, DSC, TGA. Gautų superjoninių medžiagų temperatūrinis stabilumas buvo tiriamas DTA arba DSC ir TGA metodais. Tyrimams buvo naudojami trys prietaisai: Netzsch STA 449 C, TA Instruments SDT Q600 ir SETARAM DSC111. Visos sistemos iš principo nesiskiria. Jas sudaro du konteineriai, į kuriuos įpilama tiriamojo bandinio ir palyginamosios medžiagos (Al_2O_3) miltelių. Kaitinant abu konteinerius $5^\circ/\text{min}$ greičiu buvo matuojamas temperatūrų (DSC atveju šilumos) ir masių tarp jų skirtumas.

SEM. Siekiant nustatyti keramikų gamybos technologinių sąlygų įtaką jų mikrostruktūrai, keramikų paviršiai buvo tiriami SEM. Šiame darbe naudoti du aparatai: Carl Zeiss SMT AG EVO 50EP ir Carl Zeiss Leo 1530. Keramikų paviršiai buvo nupoliruoti naudojant emulsijas, kuriose buvo $1\ \mu\text{m}$ dydžio deimanto dalelių, ir temperatūriškai ėsdinami. Terminio ėsdinimo temperatūra buvo parenkama 200 K žemesnė už keramikos kepinimo temperatūrą. Dideliu

greičiu (10 K/min) įkaitinus ir atšaldžius keramikas padidėja kristalitinių ribų kontrastas, o patys kristalitai nei formos, nei dydžio nepakeičia. Siekiant išvengti keramikų paviršiaus įsielektravimo, ant jų buvo užgarintas plonas platinos arba anglies sluoksnis. Registruojant antrinius elektronus (tipiškos šių elektronų energijos < 50 eV) daugiausiai informacijos yra gaunama apie paviršiaus topografiją. Šių elektronų išėjimo gylis yra mažesnis nei 50 nm. Norint gauti didesnę medžiagos kontrastą buvo registruojami atspindėtieji elektroni, kurių išėjimo gylis siekia maždaug $0,5 \mu\text{m}$. Ypač geras medžiagos kontrastas gaunamas, kai elementų atominės masės stipriai skiriasi. Skirtingoms medžiagos gyliui, iš kurių gaunama skirtinga informacija, skiriasi, tačiau apytiksliai šie duomenys yra pavaizduoti 2.3.1 pav. [164].



2.3.1 pav. Gylis, iš kurio gaunami skirtingi signalai, registruojami SEM.

Elementinė kristalitų analizė buvo daryta registruojant charakteringų spindulių, kuriuos kuria SEM elektronų pluoštas, spektrus (EDX arba WDX). Šių spektrų kiekybinė analizė nėra tiksli, todėl šiame darbe parodoma tik kokybinė atskirų kristalitų elementinė sudėtis.

XPS. Keramikų paviršių cheminė sudėtis buvo tirta RIBER LAS-3000 Rentgeno spinduliuote emituotų fotoelektronų spektrometru (2.3.2 pav.).



2.3.2 pav. RIBER LAS-3000 XPS spektrometras.

Slėgis XPS kameroje buvo 10^{-8} Pa. Elektronai iš medžiagos buvo išmušami $h\nu = 1253,6$ eV (Mg K_{α} , plotis pusiniame aukštyje 0,7 eV) energijos Rentgeno spinduliais. Analizatoriumi buvo registruojama elektronų kinetinė energija ir apskaičiuojama jų ryšio energija:

$$E_R = h\nu - E_K - \Phi, \quad (2.3.1)$$

čia: E_K yra fotoelektronų kinetinė energija, Φ – spektrometro darbinė funkcija. Visų elementų elektronų ryšio energijos yra skirtingos, o pagal jų smalių poslinkius galima nustatyti ir elemento sudaromus cheminius ryšius [165]. Elementų koncentracija buvo skaičiuojama taip:

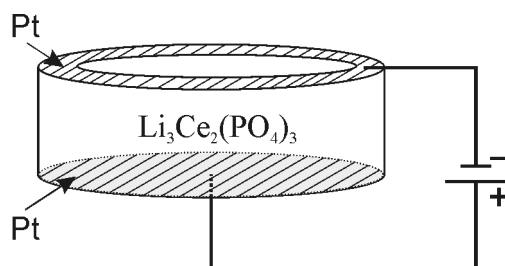
$$C_X = \frac{I_X/S_X}{\sum I_k/S_k}, \quad (2.3.2)$$

čia: I_X yra nustatomo elemento spektrinės fotoelektronų linijos intensyvumas, S_X – atominis jautrio faktorius.

Kadangi bandinio paviršius eksperimento metu įsielektrina, visi XPS spektrai buvo tiesiškai pastumti pagal C 1s linijos maksimumą (284,6 eV). Toks kalibravimo metodas yra plačiai taikomas bandiniams, kurių paviršiuje gali kauptis elektrinis krūvis [167]. Spektrai yra pateikiami atėmus foną (Shirley background) [168] ir sunormuoti į didžiausią vertę.

$Li_3Ce_2(PO_4)_3$ junginio elektrinės savybės iki šiol nebuvo tyrinėtos. Šiame darbe jo laidumo tipas buvo nustatomas XPS, matavimams specialiu būdu paruošus bandinį. Ant vienos cilindro formos (8 mm diametro ir 1 mm storio)

keramikos paviršiaus buvo suformuotas ištisinis Pt elektrodas, o ant kito – žiedo formos Pt elektrodas (2.3.3 pav.).



2.3.3 pav. Specialiai paruoštas $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ bandinys, kurio paviršiuje buvo XPS metodu tiriama elektrinio lauko įtaka Li^+ jonų koncentracijai.

Bandinys XPS kameroje buvo prijungtas prie elektrinio lauko – žiedo formos elektrodas prie neigiamo potencialo. Eksperimentas buvo atliekamas vakuume, kaitinant bandinį esant 493 K temperatūrai 1 h ir palaikant $8,2 \cdot 10^{-7}$ A srovę. Vėliau bandinys buvo atvėsintas iki kambario temperatūros ir išjungus elektrinį lauką išmatuotas Rentgeno spinduliuote emituotų elektronų spektras keramikos paviršiuje, kuriame buvo suformuotas žiedo formos elektrodas.

Kompleksinės varžos spektroskopija. Kompleksinės varžos spektroskopija (IS – angl. *Impedance Spectroscopy*) – tai vienas iš būdų charakterizuoti elektrocheminę sistemą, kurioje vienu metu gali vykti keletas tarpusavyje susijusių procesų. Kompleksinės varžos koncepciją pirmasis pasiūlė Oliveris Hevisaidas 1880 m., vektorines diagramas ir kompleksinį jo vaizdavimą greitai pradėjo naudoti ir A.E. Keneli ir C.P. Štainmecas. Kompleksinė varža yra išsamesnis dydis nei varža, nes yra įskaitomas fazės postūmis ir ji paprastai yra aprašoma kompleksine forma: $\tilde{Z}(\omega) = Z' - iZ''$. Tuomet realioji jos dalis yra

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \theta, \quad (2.3.3)$$

o menamoji

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin \theta. \quad (2.3.4)$$

Fazinis kampas

$$\theta = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.3.5)$$

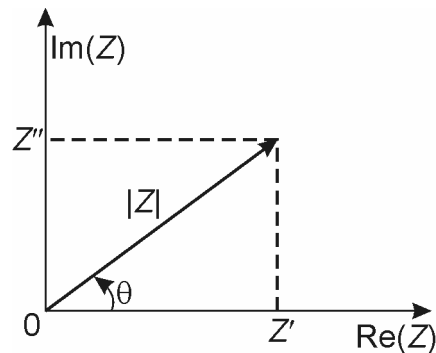
ir kompleksinės varžos amplitudė

$$|Z| = \left((Z')^2 + (Z'')^2 \right)^{1/2}. \quad (2.3.6)$$

Polinėje koordinačių sistemoje

$$Z(\omega) = |Z| \exp(i\theta). \quad (2.3.7)$$

Grafiškai kompleksinė varža yra pavaizduota 2.3.4 pav.



2.3.4 pav. Kompleksinė varža, pavaizduota kaip planarinis vektorius.

Kompleksinės varžos matavimo rezultatai gali būti siejami su daugeliu sudėtingų medžiagoje vykstančių procesų: nuo masės pernašos, cheminių reakcijų greičių ir dielektrinių savybių iki defektų, mikrostruktūros bei cheminės sudėties įtakos elektrinėms kietųjų medžiagų savybėms.

Norėdami gauti informaciją apie procesus, vykstančius superjoninių keramikų kristalituose ir tarpkristalitinėse terpėse, būtina suprasti reiškinis, vykstančius superjoniko-elektrodo sandūroje ir sugebėti juos atskirti. Paprastai lėčiausiai vykstantys procesai yra siejami su elektrodų poliarizacija bei cheminėmis reakcijomis, vykstančiomis kietojo elektrolito, elektrodo ir oro sandūrose. Greitesni procesai yra joninė pernaša tarpkristalitinėse terpėse ir kristalituose. Šis skirtingų procesų atskyrimo uždavinys yra iš esmės išsprendžiamas išmatavus bandinio kompleksinę varžą plačiame elektrinių laukų diapazone. Taigi IS esmė yra ne krūvininkų koncentracijos kitimo tyrimas nuo laiko ar vykstančių cheminių reakcijų greičių nustatymas, o elektrinių parametrų priklausų nuo dažnio matavimas ir analizė [169].

Savitoji kompleksinė varža $\tilde{\rho} = \tilde{Z} \frac{S}{l}$, čia: S – bandinio plotas, l – jo ilgis.

Norint palengvinti IS rezultatų analizę dažnai yra naudojami kiti elektriniai dydžiai. Tai savitasis kompleksinis laidis

$$\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma'' = \frac{1}{\tilde{\rho}}, \quad (2.3.8)$$

kompleksinė dielektrinė skvarba – jos atvaizdavimą kompleksinėje plokštumoje 1641 m. pradėjo naudoti Cole ir Cole. Kompleksinę dielektrinę skvarbą ir kompleksinį laidį sieja formulė:

$$\tilde{\sigma} = i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}. \quad (2.3.9)$$

Ketvirtas dydis yra kompleksinis elektrinis modulis:

$$\tilde{M} = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}}. \quad (2.3.10)$$

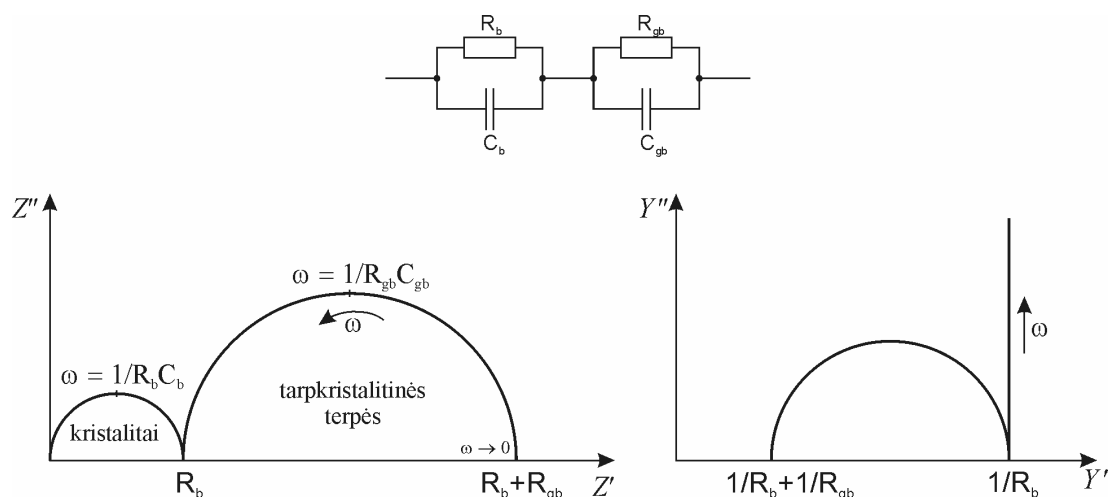
Kompleksinės varžos arba kompleksinio laidžio dažninės priklausos gali būti analizuojamos dviem būdais. Primasis yra pasirinkus teorinį modelį, o antrasis – sistemą aprašius ją atitinkančia ekvivalentine schema ir matavimų rezultatus atvaizdavus kompleksinėje plokštumoje. Vienas paprastesnių teorinių modelių yra aprašyti kompleksinio laidžio realiąją dalį dispersijos srityje laipsniniu dėsnio:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A(T)\omega^{n(T)}, \quad (2.3.11)$$

čia: σ_0 yra laidis nuolatinei srovei, ω – elektrinio lauko kampinis dažnis, A ir n – nuo temperatūros priklausantys parametrai. Šią metodiką kietiesiems elektrolitams aprašyti taikė D.P. Almond, A.R. West ir kt. [170-173].

Aprašant krūvio pernašą pakanka nagrinėti elektrinę ekvivalentinę grandinę, sudarytą iš idealių varžos ir talpos elementų (kai kuriais atvejais ir induktyvumo). Bet kokia elektrodo-medžiagos sistema turi geometrinę talpą C_b ir lygiagrečiai jai prijungtą tūrinę varžą R_b . Šie elementai lemia laiko pastoviąją $\tau = R_b C_b$ – medžiagos dielektrinę relaksacijos laiką. Lygiagrečiai sujungti R ir C elementai Z kompleksinėje plokštumoje yra atvaizduojami pusapskritimiu. Norint išmatuoti pilną pusapskritimą turi būti tenkinama sąlyga $\omega_{\max} \cdot \tau \gg 1$ [169]. Jei medžiagoje palyginus laidžios sritys yra atskirtos

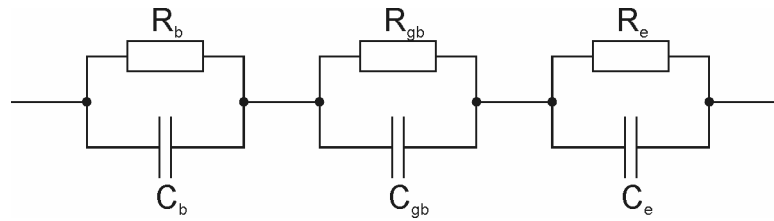
nedidelio laidžio bet didelės talpos barjerų, prie $R_b C_b$ nuosekliai yra pridedama dar viena lygiagričiai sujungtų RC elementų grandinė [174]. Superjoninėse keramikose tokios nelaidžios sritys yra terpės tarp laidžių kristalitų. 2.3.5 pav. yra pavaizduotas dviejų lygiagrečių RC elementų, kurie tarpusavyje yra sujungti nuosekliai, grandinės tipinis \tilde{Z} ir $\tilde{Y} = \frac{1}{\tilde{Z}}$ atsakas.



2.3.5 pav. Superjoninę keramiką atitinkanti ekvivalentinė grandinė ir jos dažninis atsakas kompleksinėje varžos plokštumoje ir kompleksinėje laidžio plokštumoje.

Kompleksinėje Z plokštumoje tokia ekvivalentinė schema atitinka du pusapskritimus, kurių centrai yra ant $\text{Re}(Z)$ ašies, o kompleksinėje Y plokštumoje – pusapskritimą ir tiesę, statmeną abscisių ašiai. Rodyklės rodo elektrinio lauko dažnio didėjimo kryptį. 2.3.5 pav. pavaizduoti grafikai atitinka atvejį, kai abiejų RC grandinių laiko pastoviosios yra gerai atskirtos, t.y. $R_b C_b \ll R_{gb} C_{gb}$.

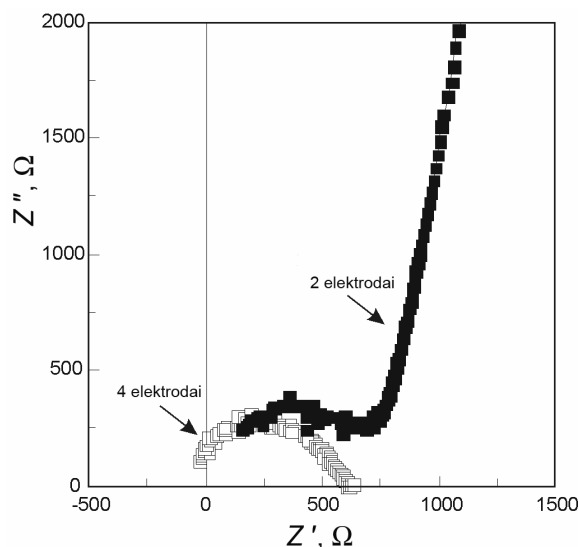
Ekvivalentinę schemą stabilizuotai ZrO_2 keramikai su Pt elektrodais charakterizuoti pasiūlė Bauerle 1969 m. Jis laidžio spektruose išskyrė tris procesus: kristalitų, tarpkristalitinių terpių ir elektrodų-elektrolito sandūrų poliarizacijos bei panaudojo ekvivalentinę schemą, kuri aprašo minėtus procesus (2.3.6 pav.).



2.3.6 pav. Bauerle pasiūlyta kietojo elektrolito keramikos ekvivalentinė schema. Varžos ir talpos elementų indeksai b atitinka kristalitus, gb – tarpkristalitines terpes ir e – elektrodus.

Ši ekvivalentinė schema dabar laikoma tipiška daugumai kietųjų elektrolitų [169, 175].

Norint eliminuoti elektrodų įtaką impedanso spektrams, yra naudojamas keturių elektrodų metodas. 2.3.7 pav. yra pavaizduoti dviejų ir keturių elektrodų metodu išmatuoti $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,15}\text{Y}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ superjoninės keramikos impedanso spektrai esant 600 K temperatūrai 100 mHz – 4 MHz dažnių elektriniuose laukuose. Yra žinoma, kad ši medžiaga yra geras Li^+ jonų kietasis elektrolitas [59, 113]. Bandinys, parodytas 2.3.8 pav., buvo išmatuotas srovės elektrodus prijungus prie bandinio galų, o įtampa išmatuota tarp iš viršaus Pt pasta priklijuotų potencinių elektrodų, dar vadinamų zondais. Šie matavimų rezultatai 2.3.7 pav. yra pavaizduoti atvirais kvadratais. Uždarais kvadratais yra pavaizduoti dviejų elektrodų metodu atlikti impedanso matavimų rezultatai. Šiuo atveju srovė tekėjo zondiniais elektrodais, ir srovė, ir įtampa buvo pamatuota tarp zondų.



2.3.7 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,15}\text{Y}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ superjoninės keramikos kompleksinės varžos spektrai, išmatuoti dviejų ir keturių elektrodų metodu esant 600 K temperatūrai.

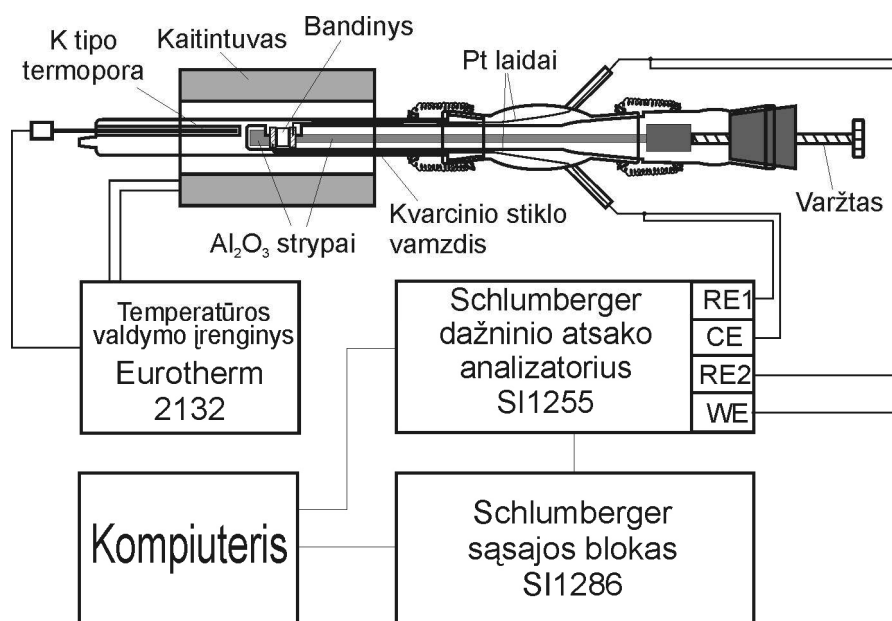


2.3.8 pav.

$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,15}\text{Y}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ superjoninės keramikos bandinys matavimams keturių elektrodų metodu.

Deja tokia situacija, kokia yra parodyta 2.3.5 pav., praktikoje yra labai reta. Pusapskritimis $Z''(Z')$ grafike gali būti deformuotas, jei kito relaksacinio mechanizmo laiko pastovioji skiriasi nuo nagrinėjamojo proceso laiko pastoviosios mažiau nei dvejomis eilėmis. Jei baigtinis idealių pastovių elementų skaičius neaprašo realios sistemos ir relaksacijos laikas yra ne vienas, o paskirstytas, pusapskritimio centras nebūna ant $\text{Re}(Z)$ ašies. Tokiais atvejais yra naudojami paskirstytieji elementai, tokie kaip pastovios fazės elementas (CPE – *angl. constant phase element*). Jo atsiradimą gali lemti didelis kiekis paviršinių defektų, krūvio netolygumai ar nevienodas stochiometrinis medžiagos pasiskirstymas. Naudojant tokius elementus atsiranda galimybė, kad skirtingos ekvivalentinės schemos atitiks tą patį impedansą, taigi ir skirtingu būdu sujungti elementai turės skirtingas vertes [169]. Tokiu atveju yra atliekami IS eksperimentai esant skirtingoms sąlygoms, pavyzdžiui pakeitus elektrolito keramikos kepinimo sąlygas. Panašus kreivės poslinkis tuomet bus stebimas ir kitų funkcijų ($\tilde{\epsilon}$, \tilde{M} , $\tilde{\sigma}$) kompleksinėse plokštumose.

Šiame darbe paruoštų bandinių kompleksinės varžos buvo išmatuotos plačiame elektrinių laukų dažnių intervale. Impedanso matuokliai, išmatuojantys elektrinę amplitudę ir fazės postūmį 1 mHz – 1 MHz dažnių elektrinių laukų diapazone yra gaminami komerciškai. Automatizuotą kompleksinės varžos matavimo sistemą sudarė Solartron 1260 arba Schlumberger 1255 dažninio atsako analizatoriai, matuojantys praėjimo koeficientą 1-10⁶ Hz elektrinių laukų dažnių diapazone, ir temperatūros stabilizavimo sistema Eurotherm (2.3.9 pav.).



2.3.9 pav. Žemųjų dažnių kompleksinės varžos matavimo sistemos struktūrinė schema.

Norint visiškai eliminuoti elektrodų įtaką kompleksinės varžos spektrams, matavimams žemuosiuose dažniuose (10 Hz – 10⁶ Hz) buvo naudojamas keturių elektrodų metodas. Šio metodo esmę sudaro du srovės bei du potencialiniai elektrodai. Tokios matuojamosios gardelės schema yra pavaizduota 2.3.10 pav.

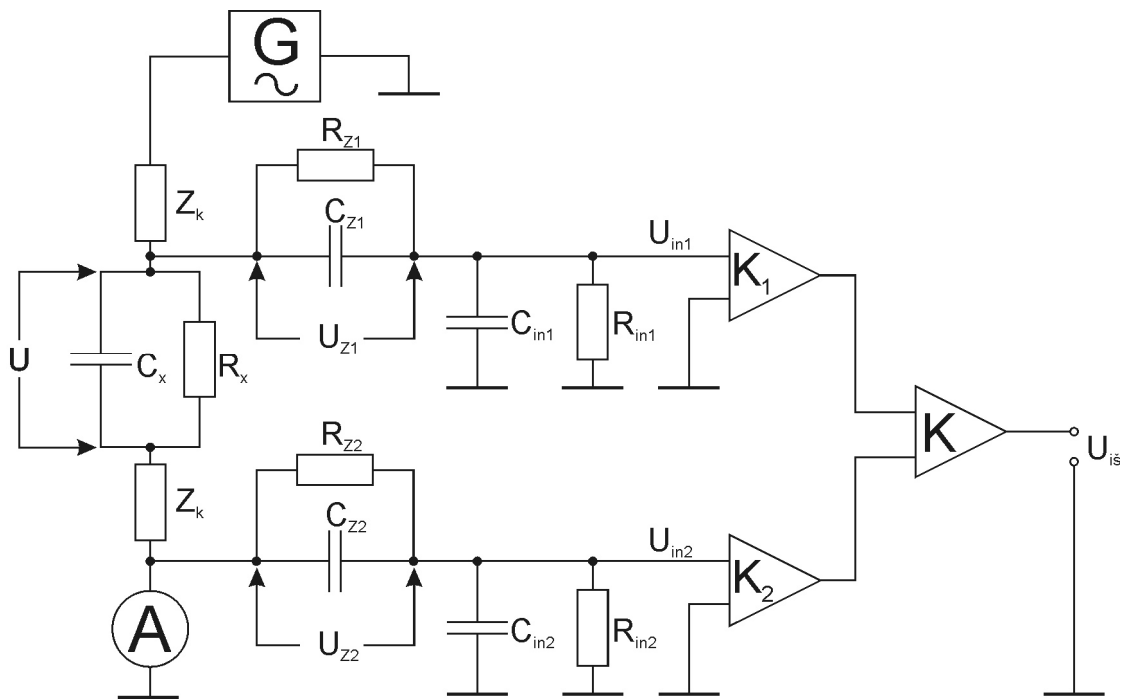
Šioje schemeje C_x , R_x elementai reiškia bandinio talpą ir varžą, Z_k yra srovės kontaktų impedansai, $R_{z1,2}$, $C_{z1,2}$ – potencialinių elektrodų varžos ir talpos, $R_{in1,2}$, $C_{in1,2}$ – stiprintuvų įėjimo varžos ir talpos, A – elektros srovės matavimo prietaisas, G – kintamosios elektros srovės generatorius. Ekvivalentinės

schemos analizė rodo, kad įtampos kritimą $C_x R_x$ elementuose galime išreikšti tokia formule:

$$U = U_{z1} - U_{z2} + U_{in2}(K_2 - K_1)/K_1 + U_{iš}/K, \quad (2.3.12)$$

čia: K, K_1, K_2 – stiprintuvų stiprinimo koeficientai. Kai $R_{in1,2}, CR_{in1,2} \rightarrow 0, K_1=K_2$ bei $U_{z1,2} \rightarrow 0$, pastaroji lygtis užrašoma taip:

$$U = \frac{U_{iš}}{K}. \quad (2.3.13)$$

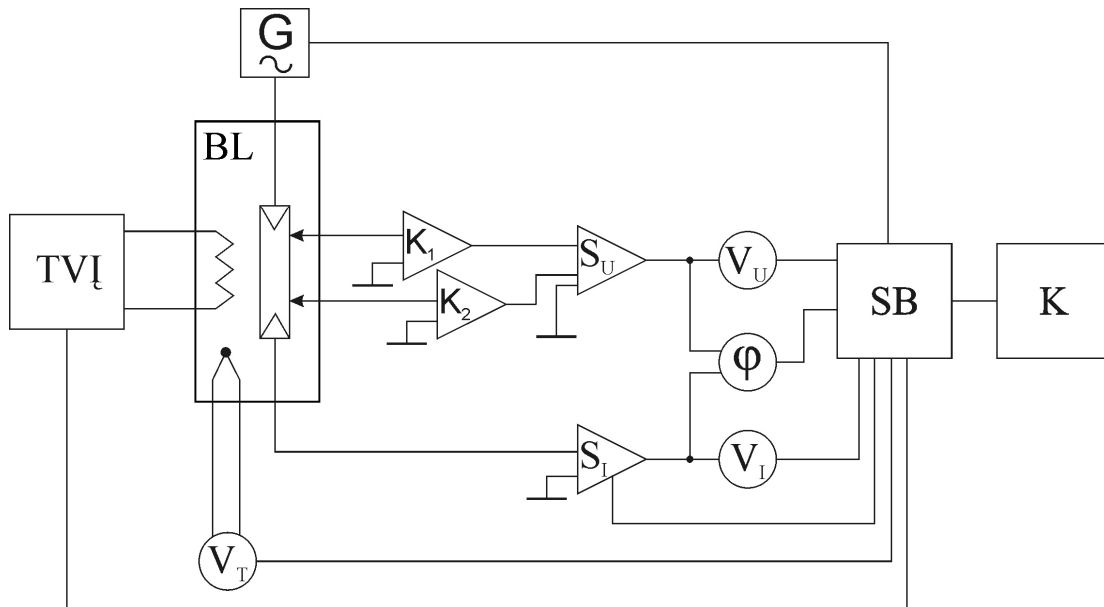


2.3.10 pav. Ekvivalentinė matuojamosios keturių elektrodų gardelės schema.

Tokiems matavimams skirto matuojamojo stendo struktūrinė schema yra pavaizduota 2.3.11 pav. Šio stendo generatorius G generuoja kintacius ($20 - 10^6$) Hz dažniu sinusinius elektrinius signalus. Voltmetru V_U yra matuojama stiprintuvais S_U, K_1, K_2 sustiprinta tarpzondinė įtampa $U_{iš}$, voltmetru V_I – įtampos kritimas žinomoje varžoje ir iš šių matavimų apskaičiuojamas per bandinį tekantis srovės stipris I . Fazometru φ yra matuojamas fazių tarp srovės I ir įtampos U skirtumas φ . Žinodami atstumą tarp potencialinių elektrodų l_z ir bandinio kontakto plotą S galime apskaičiuoti realiąją bei menamąją kompleksinio laidžio vertes:

$$\sigma'_j = \frac{l_z I \cos \varphi}{SU}, \quad (2.3.14)$$

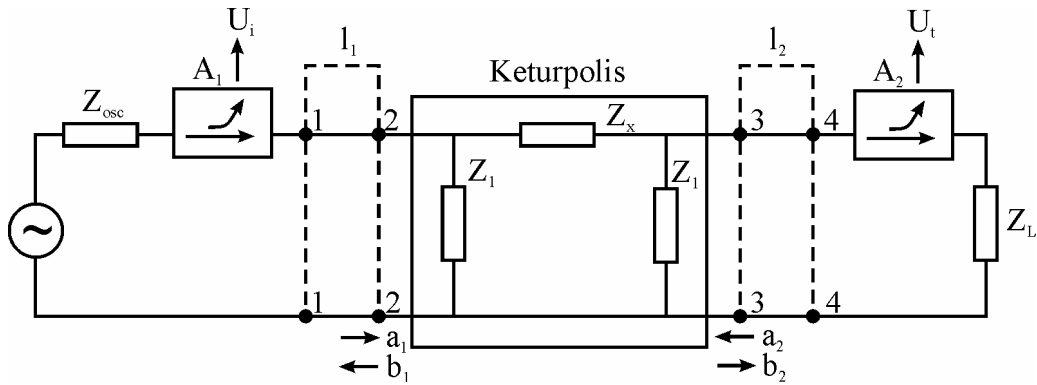
$$\sigma''_j = \frac{l_z I \sin \varphi}{SU}. \quad (2.3.15)$$



2.3.11 pav. Žemadažnio kompleksinės varžos matavimų keturių elektrodų metodu stendo struktūrinė schema. G – generatorius, BL – bandinio laikiklis, V_T , V_U , V_I – voltmetrai, S_U , K_1 , K_2 – zondiniai stiprintuvai, S_I – srovės stiprintuvas, TVI – temperatūros valdymo įrenginys, φ – fazometras, SB – sąsajos blokas, K – kompiuteris.

Šio stendo voltmetru V_T yra matuojama termoporos elektrovaros jėga (e.v.j.). Termoporos e.v.j. reikšmės apibrėžia bandinio temperatūrą. Temperatūra yra keičiama kaitinant bandinį šalia įtaisyta spirale. Eksperimentą per sąsajos bloką SB kontroliuoja kompiuteris K [1, 30].

Aukštojo dažnio elektriniuose laukuose (nuo 10^6 Hz iki 10^9 Hz) $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\rho}$, $\tilde{\varepsilon}$ matavimams paprastai naudojamos bendraašės linijos metodai. Bendraašės linijos ekvivalentinė schema yra pavaizduota 2.3.12 pav.



2.3.12 pav. Bendraašės linijos ekvivalentinė schema.

Čia tiriamasis bandinys bendraašėje linijoje yra pavaizduotas Π tipo keturpoliu. Z_{osc} , ir Z_L yra generatoriaus ir apkrovos impedansai, A_1 , A_2 – atšakotuvai, l_1 , l_2 – perdavimo linijos ilgiai. Kritusi ir atsispindėjusi elektrinės bangos plokštumoje 2-2 yra pažymėtos a_1 ir b_1 , o plokštumoje 3-3 – a_2 ir b_2 . Atšakotuvo A_1 išėjimo įtampa U_i yra išreiškiama pralaidumo koeficientais kritusiai ir atsispindėtai bangai k_1 ir k_2 , analogiškai atšakotuvo A_2 išėjimo įtampa U_t yra išreiškiama koeficientais k_3 ir k_4 .

Išnagrinėjus šią schemą galima parodyti, kad tiriamojo bandinio impedansas yra

$$Z_x = \frac{1}{i\omega(A_2(C_p + C_1) - C_p + C_0)}, \quad (2.3.16)$$

čia: C_0 yra geometrinė bandinio talpa, $C_p = \frac{(A_1 C_1 - C_2)}{(1 - A_1)}$ – parazitinė talpa, C_1

ir C_2 yra žinomos dviejų kalibracinių bandinių talpos. Parametrai A_1 ir A_2 yra lygūs

$$A_1 = \frac{(T_0/T_1) - 1}{(T_0/T_2) - 1}, \quad A_2 = \frac{(T_0/T_1) - 1}{(T_0/T_x) - 1}, \quad (2.3.17)$$

čia: T_0 , T_1 ir T_2 yra linijos praėjimo koeficientai, kai bendraašės linijos centrinė gija yra užtrumpinta ir tarp jos gijų įstatyti C_1 ir C_2 talpų kalibraciniai bandiniai [30, 41, 176-177].

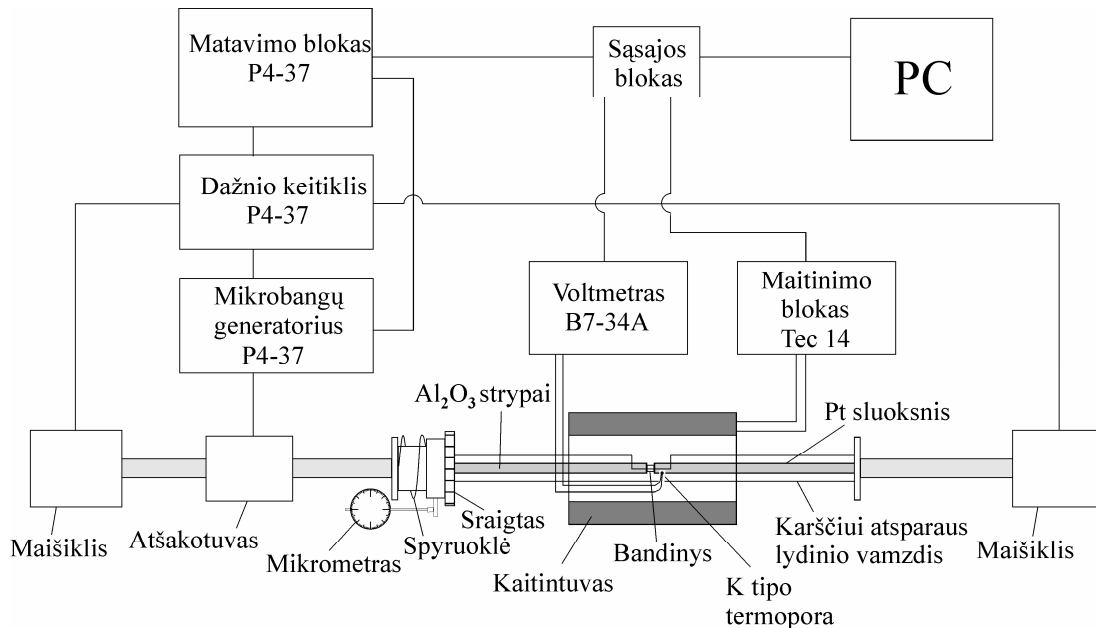
Aukštųjų dažnių stendo struktūrinė schema yra pavaizduota 2.3.13 pav. Čia cilindro formos bandinys įstatomas tarp dviejų bendraašės linijos centrinių

gijos sandūrų taip, kaip parodyta paveiksle. P4-37 matuokliu išmatavę praėjimo koeficientus T_0 , T_1 , T_2 ir T_x apskaičiuojame bandinio kompleksinę varžą \tilde{Z}_x .

Savitoji kompleksinė varža skaičiuojama taip:

$$\tilde{\rho} = \tilde{Z}_x \frac{S}{l}, \quad (2.3.18)$$

čia: S – bandinio plotas, l – jo storis.



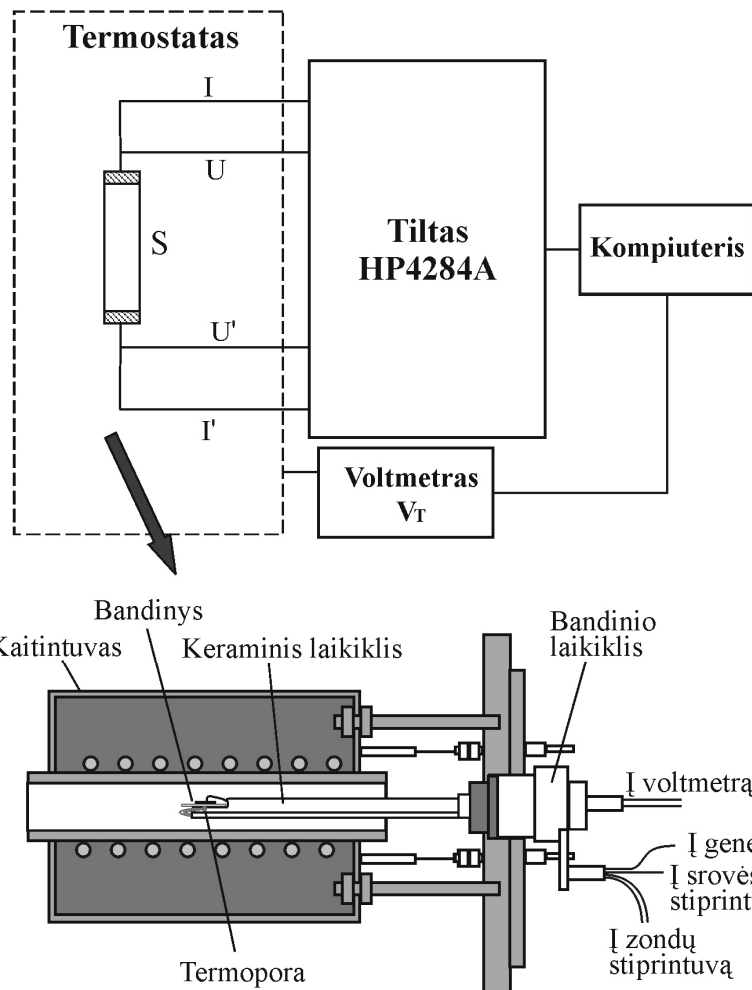
2.3.13 pav. Aukštadažnio kompleksinės varžos spektrometro struktūrinė schema.

Temperatūros reguliavimo įrenginys kaitina krosnelę, o temperatūra nustatoma pamatavus termoporos e.v.j. Praėjimo koeficiento matuoklį ir temperatūros valdymo bei matavimo įrenginį per specialų sąsajos bloką valdo kompiuteris.

Matavimams buvo paruošti 1,5 mm aukščio 0,5-3 mm skersmens cilindro formos bandiniai. Ant $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ bandinių buvo suformuoti anglies elektrodai, o ant visų kitų šiame darbe tirtų ličio kietųjų elektrolitų bandinių – platinos. Pt elektrodais bandiniai buvo kontaktuojami tokiu būdu: ant keramikos galų užtepama Pt pasta, vėliau bandinys 15 min atkaitinamas esant 1100 K temperatūrai. Atkaitinimo metu

išgaruoja organiniai Pt pastos tirpikliai. Matavimai buvo atlikti 64 skirtingų elektrinių laukų dažnių diapazone nuo 0,5 MHz iki 1,2 GHz, temperatūrą keičiant 10 K intervalu nuo 600 K iki 300 K.

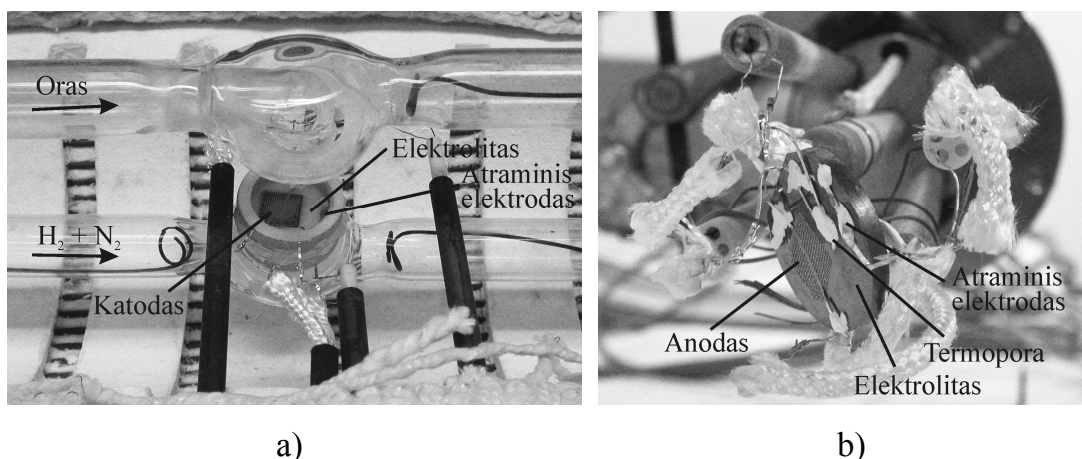
ZrO₂-8 mol% Y₂O₃ sluoksniai buvo paruošti elektrinių savybių matavimams. Padėklas buvo priklijuotas Ag pasta prie bandinio laikiklio, taip suformuojant vieną kontaktą. Kitas kontaktas buvo suformuotas 0,1 mm Pt laidelį priklijavus prie sluoksnio. Kontaktuoti sluoksniai buvo 15 min atkaitinti esant 1000 K temperatūrai, kad išgaruotų Ag pastos organiniai tirpikliai. Sluoksnių kompleksinė varža buvo išmatuota ore HP Precision LCR Meter 4284A tiltu elektrinių laukų dažnių diapazone nuo 1 kHz iki 1 MHz temperatūrų intervale (300-1000) K. Tiltu HP4284A yra matuojama bandinio talpa ($C = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 S}{l}$, čia $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m yra dielektrinė konstanta) ir nuostolių kampo tangentas ($\text{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\sigma'}{\sigma''}$), vėliau apskaičiuojama bandinio kompleksinė varža. Storiųjų sluoksnių matavimo dviejų elektrodų metodu schema ir bandinio laikiklis yra pavaizduoti 2.3.14 pav.



2.3.14 pav. Elektrinio laidžio tyrimo stendo struktūrinė schema (a) ir bandinio laikiklis su kaitintuvu (b).

Stendo struktūrinėje schemoje S žymi sluoksnį. Reikia pažymėti, kad šiuo atveju buvo tiriama kompleksinė varža, susijusi su deguonies jonine pernaša per sluoksnio storį, o ne jo paviršiuje. Bandinio temperatūra buvo nustatoma voltmetru V_T matuojant K tipo termoporos e.v.j.. Bandinį kaitino krosnelė, kuri buvo prijungta prie įtampos šaltinio. Eksperimentą kontroliavo kompiuteris.

Paruošti Ni-CGO sluoksniai buvo tiriami dviem skirtingais būdais: 1. elektrinės jėgos savybės matuojamos atskyrus anodą ir katodą – anodo pusėje buvo leidžiamas kuras (1:4 $H_2:N_2$ 500 sccm) su ~3 vol% vandens garų, o katodo pusėje – sausas oras (300 sccm) (2.3.15 a pav.); 2. elektrinės sluoksnių savybės matuojamos kai katodas ir anodas buvo toje pačioje $H_2:N_2$ dujų kameroje (2.3.15 b pav.).



2.3.15 pav. Matavimams dvejų dujų – kuro ir oro – kameroje (a) ir vienintelių dujų (SC -angl. *single chamber*) kameroje paruošti Ni-CGO sluoksnių ant storos YSZ keramikos bandiniai.

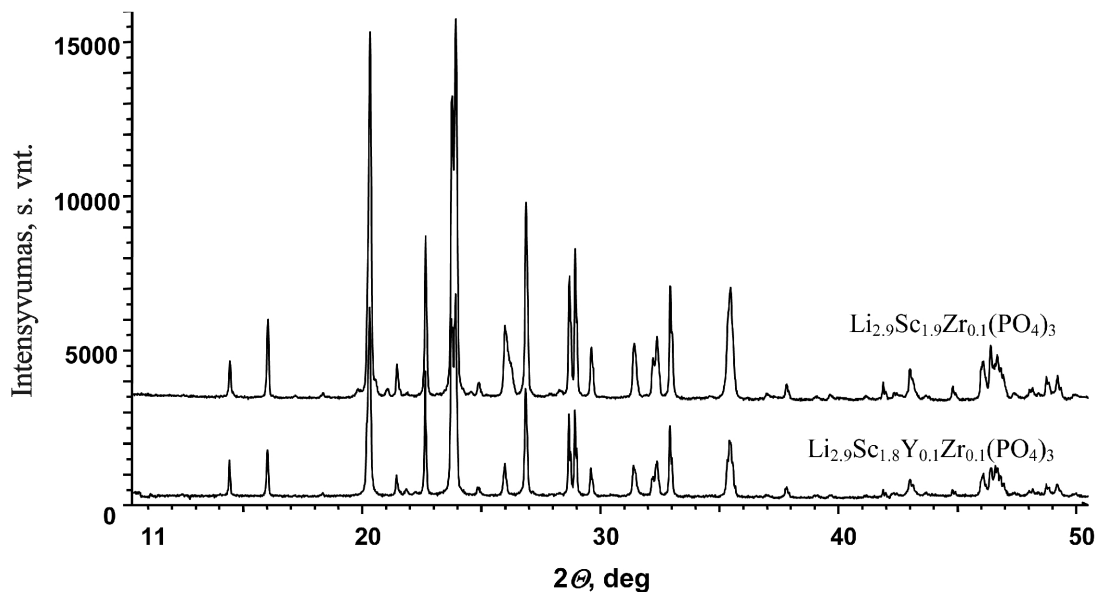
Kompleksinė varža buvo išmatuota temperatūrų intervale nuo 723 K iki 873 K Zahner IM6 arba Solartron SI1260 + SI1287 kompleksinės varžos matuokliais. Temperatūra buvo matuojama S tipo termopora, o deguonies dalinis slėgis vienos rūšies dujų kameroje kontroliuojamas Pt/YSZ/Pt jutikliu. Matavimams buvo naudota dvejų elektrodų ir trijų elektrodų schemas. Pirmuoju atveju srovė ir įtampa buvo matuojama tarp katodo ir anodo. Antruoju atveju srovė buvo matuojama tarp katodo ir anodo, o įtampa pasirinktinai tarp anodo ir vieno iš atraminių elektrodų arba tarp katodo ir vieno iš atraminių elektrodų. Pastarojo metodo pranašumas yra tas, kad yra išmatuojama vieno iš pasirinktų elektrodų poliarizacinė varža. Panašiai kaip naudojant keturių elektrodų schemą yra eliminuojama abiejų elektrodų įtaka kompleksinės varžos spektrams, taip naudojant trijų elektrodų schemą yra eliminuojama vieno iš elektrodų įtaka kompleksinės varžos spektrams, o elektrolito varža šios geometrijos bandiniams yra išmatuojama dvigubai mažesnė (tarsi atraminis elektrodas būtų įmontuotas elektrolito viduryje) [178].

3. Tyrimų rezultatai

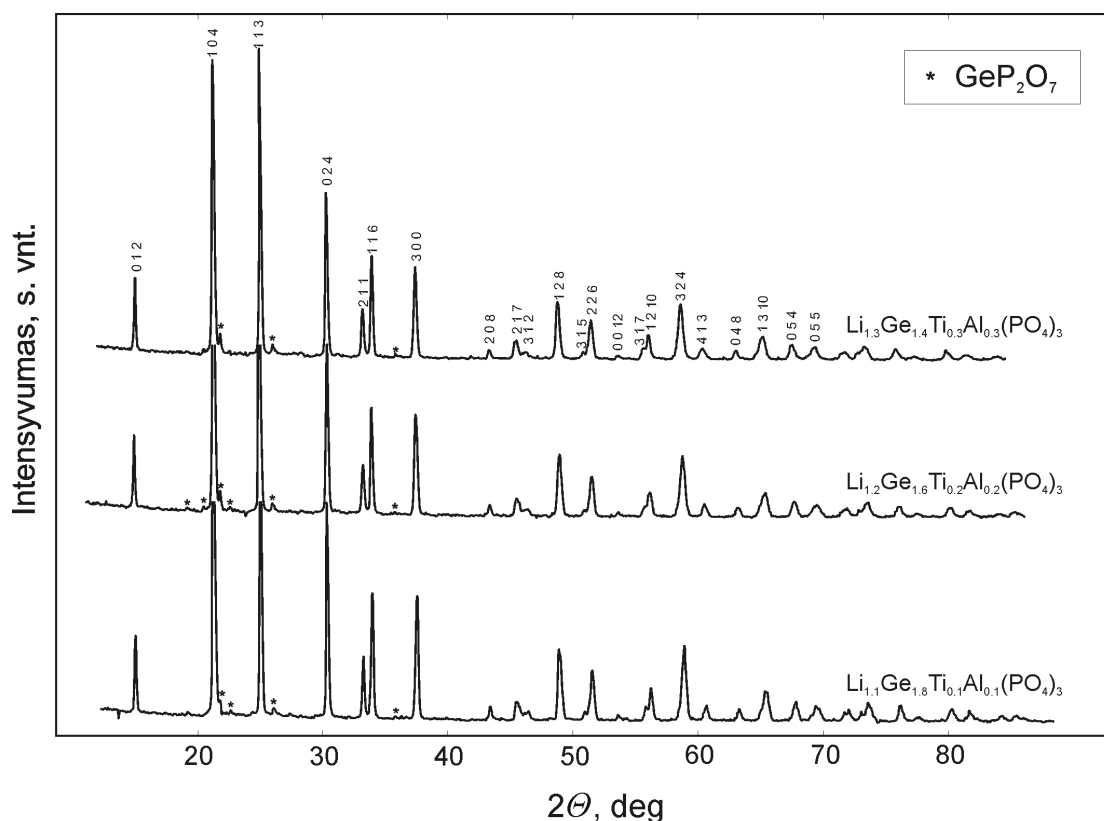
Superjoninių keramikų ir sluoksnių mikrostruktūra ir elektrinės savybės priklauso nuo jų paruošimo technologinių sąlygų. Skyriuje yra parodoma, kad NASICON tipo keramikose vykstantys faziniai virsmai gali būti valdomi keičiant medžiagos stochiometriją. Pateikiami visos eilės naujų superjoninių keramikų elektriniai parametrai, jų kristalozstruktūrinių tyrimų, paviršiaus analizės rezultatai. Taip pat yra pateikiami YSZ ir Ni-CGO sluoksnių elektrinių savybių tyrimo rezultatai.

3.1. Ličio laidžiųjų kietųjų elektrolitų kristalozstruktūriniai tyrimai

Ličio superjoninių junginių kristalinė struktūra buvo tirta Rentgeno spindulių difrakcijos nuo miltelių metodu esant kambario temperatūrai. Kai kurių junginių Rentgeno spindulių difrakcijos spektrai yra pavaizduoti 3.1.1 ir 3.1.2 pav.



3.1.1 pav. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ superjonikų Rentgeno spindulių difrakcijos nuo miltelių spektrai.



3.1.2 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) junginių Rentgeno spindulių difrakcijos nuo miltelių spektrai. Skaičiai virš maksimumų – Milerio indeksai.

Nustačius difrakcinių linijų padėtis naudojantis specialiomis programomis buvo apskaičiuoti atomų tarpplokštuminiai atstumai, nustatyti Milerio indeksai, elementariosios kristalinės gardelės (EKG) tipas, jos parametrai ir teorinis tiriamos medžiagos tankis. Tirtų junginių EKG parametrai ir teorinis tankis yra apibendrinti 3.1.1-3.1.3 lentelėse. $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$), $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ junginiai priklauso monoklinei singonijai (e.s.g. $\text{P}2_1/\text{n}$), jų elementariajam narveliui priklauso $Z = 4$ formuliniai vienetai. $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ junginiai priklauso ortorombinei singonijai (e.s.g. Pbcn), $Z = 4$. $\text{Li}_{1,1}\text{Sc}_{0,1}\text{Zr}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,2, 0,3$) junginiai priklauso romboedrinei singonijai (e.s.g. $\text{R}\bar{3}\text{c}$), $Z = 6$. Sintetinant $\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ junginį buvo gautas

3.1.1 lentelė. Monoklininės singonijos superjoninių junginių EKG parametrai ir teorinis tankis.

Junginys	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, deg	$V, \text{Å}^3$	$d_{\text{XRD}}, \text{g/cm}^3$
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	12,370	8,820	8,809	90,325	961,07	2,761
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	12,393	8,834	8,821	90,347	965,59	2,778
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	8,860(3)	12,279(2)	8,804(2)	90,00(2)	957,88	2,743
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	8,856(2)	12,277(2)	8,804(1)		957,18	2,721
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{B}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	8,834(1)	12,275(2)	8,797(2)		953,95	2,707
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,7}\text{B}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	8,853(3)	12,275(2)	8,803(1)		956,60	2,675
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	8,8582(33)	12,2899(28)	8,8104(26)		959,17	2,619
$\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$	8,848(14)	12,2809(27)	8,7993(11)		956,22	2,510
$\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$	6,7932(10)	7,0198(11)	6,4685(17)	103,455(17)	299,99	4,23
$\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$	6,7961(9)	7,0216(13)	6,4686(14)	103,449(15)	300,21	4,33
$\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	6,799(1)	7,023(1)	6,489(1)	103,465(14)	300,38	4,11

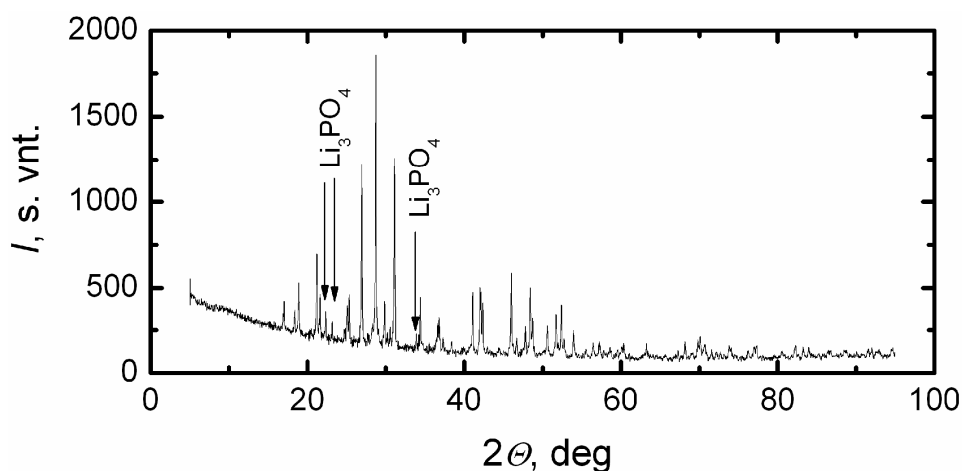
3.1.2 lentelė. Ortorombinės singonijos superjoninių junginių EKG parametrai ir teorinis tankis.

Junginys	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	d_{XRD} , g/cm ³
Li _{2,8} Sc _{1,8} Zr _{0,2} (PO ₄) ₃	8,836	12,366	8,798	961,26	2,788
Li _{2,8} Sc _{1,7} Y _{0,1} Zr _{0,2} (PO ₄) ₃	8,834	12,371	8,798	961,52	2,817

3.1.3 lentelė. Romboedrinės singonijos superjoninių junginių EKG parametrai ir teorinis tankis.

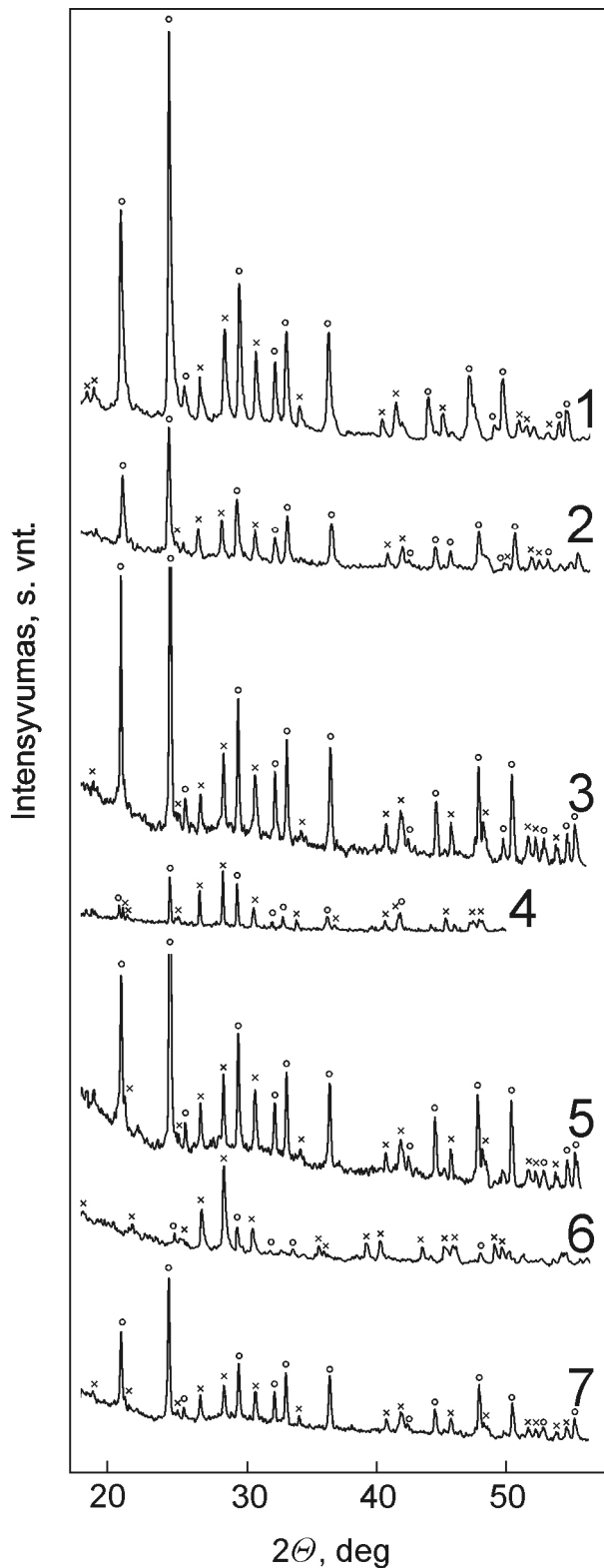
Junginys	a , Å	c , Å	V , Å ³	d_{XRD} , g/cm ³
Li _{1,1} Sc _{0,1} Zr _{1,9} (PO ₄) ₃	8,8613(31)	22,0968(155)	1502,65	3,12
Li _{1,2} Sc _{0,2} Zr _{1,8} (PO ₄) ₃	8,8703(23)	22,0492(76)	1502,44	3,09
Li _{1,3} Sc _{0,3} Zr _{1,7} (PO ₄) ₃	8,8727(24)	22,0199(67)	1501,27	3,07
Li _{1,1} Ge _{1,8} Al _{0,1} Ti _{0,1} (PO ₄) ₃	8,284(2)	20,486(9)	1217,53	3,52
Li _{1,2} Ge _{1,6} Al _{0,2} Ti _{0,2} (PO ₄) ₃	8,310(3)	20,487(13)	1225,29	3,44
Li _{1,3} Ge _{1,4} Al _{0,3} Ti _{0,3} (PO ₄) ₃	8,333(2)	20,526(8)	1234,30	3,35
Li _{1,1} Zr _{1,8} Al _{0,1} Ti _{0,1} (PO ₄) ₃	8,848(6)	22,071(24)	1496,46	3,09
Li _{1,2} Zr _{1,6} Al _{0,2} Ti _{0,2} (PO ₄) ₃	8,840(6)	22,032(33)	1490,96	3,03
Li _{1,3} La _{0,3} Ti _{1,7} (PO ₄) ₃	8,824(6)	21,980(26)	1482,08	2,98

Li₃PO₄ ir 2BPO₄ fazių mišinys. Li_{1+x}Zr_{2-2x}Ti_xAl_x(PO₄)₃ ir Li_{1+x}Ge_{2-2x}Ti_xAl_x(PO₄)₃ medžiagose buvo aptiktas nedidelis kiekis atitinkamai GeP₂O₇ ir ZrP₂O₇ priemaišų. LiCe_{2/3}PO₄ junginio miltelių ir keramikos Rentgeno spektruose linijų padėtys nesiskiria, tačiau šio junginio keramikoje buvo aptikti 7 wt.% Li₃PO₄ priemaišų (3.1.3 pav.).



3.1.3 pav. $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos Rentgeno spindulių difrakcijos spektras.

$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginys buvo gautas dvifazis. Jį sudaro LaPO_4 ir kita fazė, kurios tikslią elementinę sudėtį nustatyti sudėtinga, taigi ši fazė čia bus žymima LLTPO. LLTPO yra tipiška romboedrinės NASICON struktūros fazė. Rentgeno spindulių difrakcijos nuo miltelių spektras yra pavaizduotas 3.1.4 pav. (paveiksle pažymėtas „1“). Keramikų kepinimo trukmei ilgėjant jų paviršiuje yra išmatuojami vis silpnesni maksimumai, susiję su pagrindine LLTPO faze, o maksimumai, būdingi LaPO_4 , spektre išlieka. Iš kitos pusės, sumaltų keramikų Rentgeno difrakcijos spektrai mažai skiriasi nuo pradinių miltelių spektrų. Šie eksperimentai leidžia daryti išvadą, kad LaPO_4 kepinant $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramiką yra išstumiamas į keramikos paviršių, tačiau medžiagos viduje pagrindinė LLTPO fazė praktiškai nesikeičia.

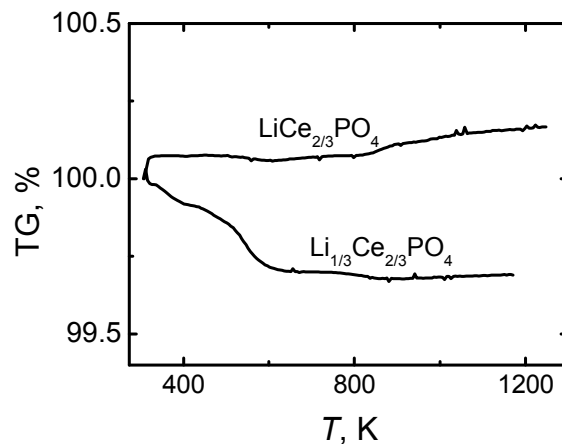


3.1.4 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Rentgeno spindulių difrakcijos spektrai, užregistruoti esant kambario temperatūrai: 1 – milteliai; 2 – 2 h kepintos keramikos paviršius; 3 – sutrinta 2 h kepinta keramika; 4 – 3 h kepintos keramikos paviršius; 5 – sutrinta 3 h kepinta keramika; 6 – 5 h kepintos keramikos paviršius; 7 – sutrinta 5 h kepinta keramika. Apskritimais pažymėti maksimumai žymi LLTPO fazę, o kryžiuokais pažymėti maksimumai – LaPO_4 .

Remiantis Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimentų rezultatais visus šiuos junginius galima priskirti NASICON struktūriniam tipui.

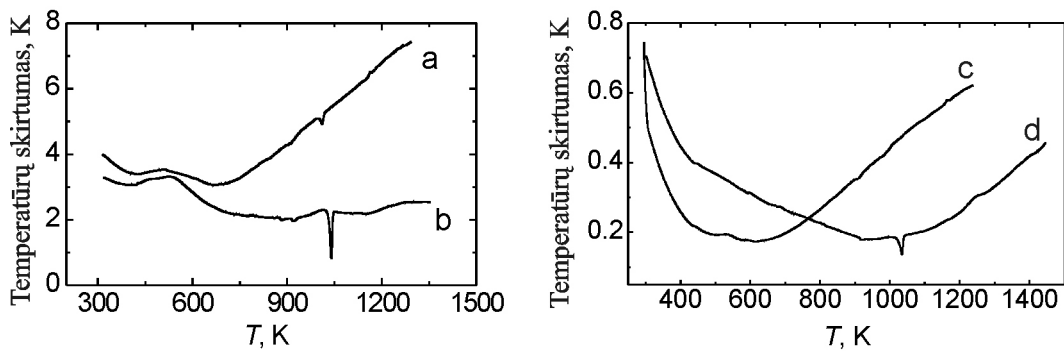
3.2. Li⁺ superjonikų DTA ir TGA tyrimai

Yra žinoma, kad kai kuriais atvejais esant aukštomis temperatūroms junginiai, kuriuose yra ličio, gali skilti. Pavyzdžiui LLTO medžiagose esant ~1200 K temperatūrai išgaruoja dalis Li₂O [72, 73]. Siekiant patikrinti tiriamų medžiagų temperatūrinį stabilumą, buvo atliekami termoanalizės tyrimai. LiCe_{2/3}PO₄ ir Li_{1/3}Ce_{2/3}PO₄ junginių termogravimetriniai tyrimai parodė, kad LiCe_{2/3}PO₄ yra stabilus iki 1200 K, o Li_{1/3}Ce_{2/3}PO₄ yra stebimas masės mažėjimas nuo ~400 K iki 600 K, kuris greičiausiai yra susijęs su surištojo vandens išgaravimu iš medžiagos (3.2.1 pav.). Spektrinės linijos, susijusios su H₂O, buvo išmatuotos infraraudonosios spektroskopijos metodu medžiagai, pagal savo sudėtį labai panašiai į Li_{1/3}Ce_{2/3}PO₄ – Li_{1,3}Sc_{0,3}Ce_{1,7}(PO₄)₃ (3.4.7 pav.).



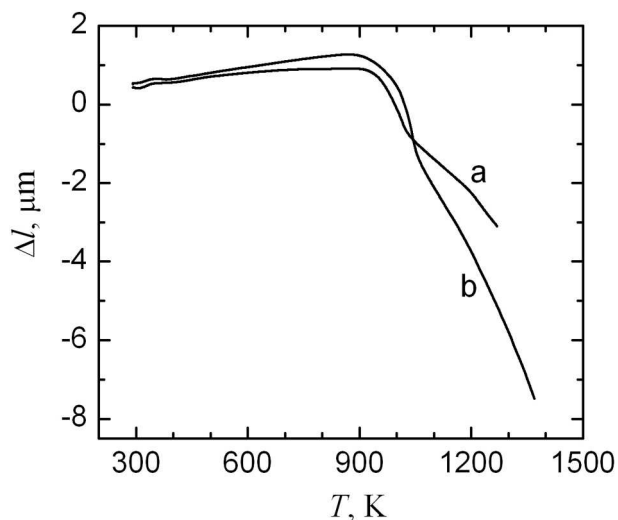
3.2.1 pav. LiCe_{2/3}PO₄ ir Li_{1/3}Ce_{2/3}PO₄ medžiagų masės pokyčio priklausoma nuo temperatūros.

3.2.2 pav. yra pavaizduoti Li_{3-x}Sc_{2-x-y}Y_yZr_x(PO₄)₃ junginių skirtuminės temperatūrinės analizės rezultatai.



3.2.2 pav. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (a), $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (b), $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (c) ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (d) junginių DTA kreivės.

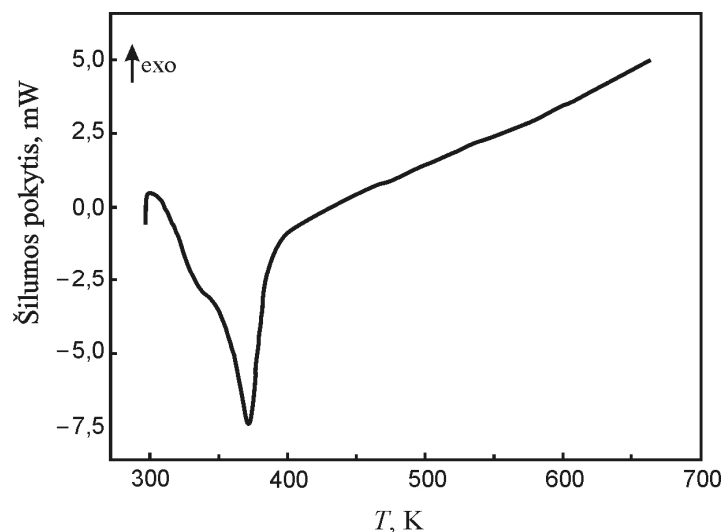
Esant ~1000 K temperatūrai yra išmatuojami endoterminiai maksimumai, susiję su keramikų kepinimo temperatūra. Šį faktą patvirtino dilatimetriniai tyrimai, kurių rezultatai $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ medžiagoms yra pavaizduoti 3.2.3 pav. Iki 1000 K į tabletę suspausti milteliai kelianat temperatūrą plečiasi, o aukštesnėje temperatūroje prasideda keramikos sukepimas ir yra stebimas staigus tabletės traukimas.



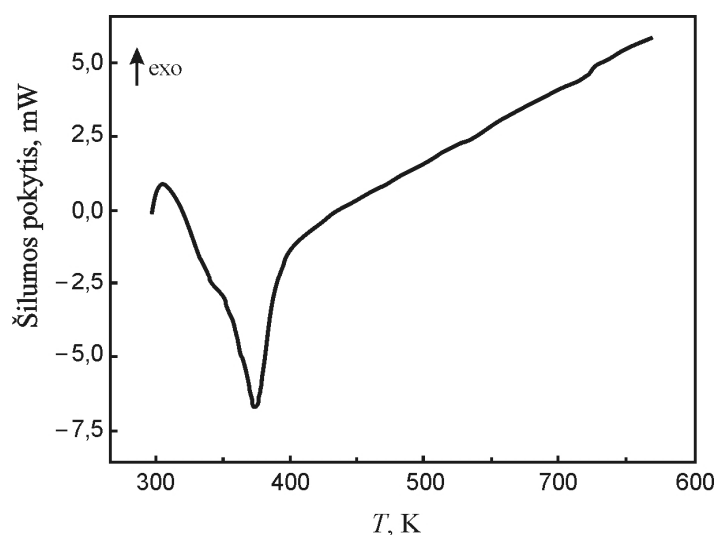
3.2.3 pav. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (a) ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (b) dilatimetrinės kreivės.

$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ DTA metodu yra išmatuojamas 420-510 K temperatūrų intervale išplitęs egzoterminis maksimumas, o $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ junginiui šis maksimumas yra 410-520 K temperatūrų intervale (3.2.2 pav. a ir b kreivės). Šis maksimumas yra susijęs su faziniais virsmiais, vykstančiais šiuose junginiuose.

Keliant $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ kristalo temperatūrą DTA kreivėje ties 531 K yra stebimas maksimumas, o leidžiant – ties 529 K. Šie maksimumai yra susiję su grįžtamoju faziniu virsmu, vykstančiu $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje [2]. Atliktos DSC analizės rezultatai rodo, kad $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ nėra stebimas maksimumas, susijęs su faziniais virsmis. Endoterminis maksimumas, išmatuotas 320-400 K temperatūrų intervale greičiausiai yra susijęs su vandens išgaravimu.



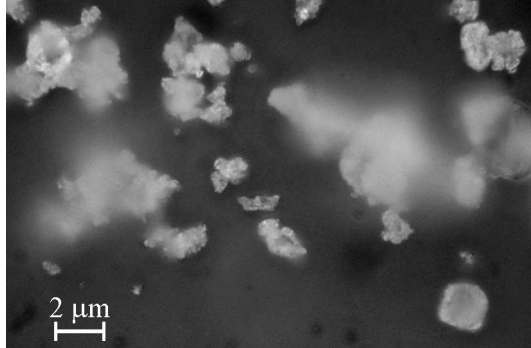
3.2.4 pav. Skirtuminės skenuojančios kalorimetrijos $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$ junginio miltelių kreivė.



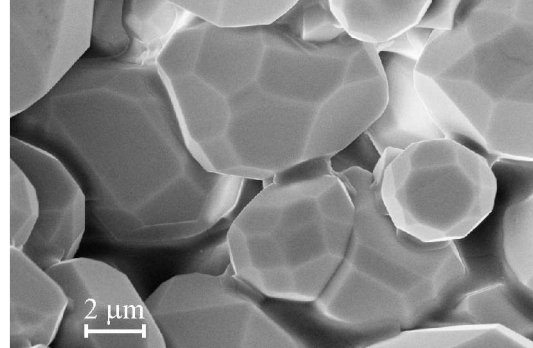
3.2.5 pav. Skirtuminės skenuojančios kalorimetrijos $\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ junginio miltelių kreivė.

3.3. Keramikų gamybos technologija ir jų paviršiai

Sintezuotų $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ miltelių nuotrauka, daryta optiniu mikroskopu LOMO Biomat M, yra parodyta 3.3.1 pav.



3.3.1 pav. $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ miltelių nuotrauka.



3.3.2 pav. $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos, kepintos 10 h, nuotrauka.

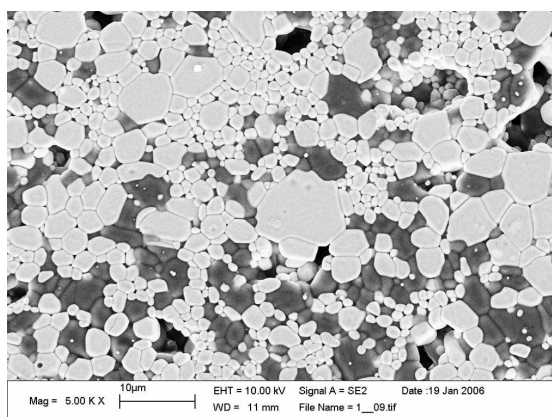
Iš nuotraukos matome, kad milteliuose kristalitai yra sulipę ir juos išskirti yra sunku, tačiau jų matmenys gali siekti maždaug mikrometrą. Tiksliau miltelių kristalitų matmenis galima nustatyti iš Rentgeno difrakcijos spektrų pasinaudojus Šererio formule:

$$D = \frac{K\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos\theta_0}, \quad (3.3.1)$$

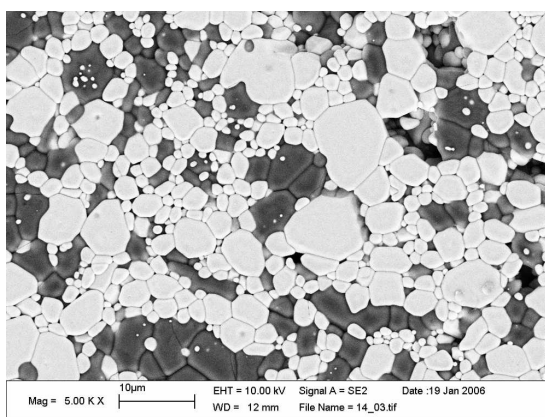
čia: D yra dalelės dydis, konstanta $K = 0,9$, $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ rentgeninės spinduliuotės bangos ilgis $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, θ_0 yra difrakcinio maksimumo kampas, $\Delta 2\theta$ – maksimumo plotis pusiniame jo aukštyje. Pavyzdžiui $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ miltelių kristalitų matmenys siekia $0,41 \mu\text{m}$.

Kepinant keramikas jų kepinimo temperatūroje kristalitų matmenys didėja. Palyginimui 3.3.2 pav. yra parodyta $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos, kepintos 10 h, SEM nuotrauka. Šioje keramikoje kristalitai siekia $5\text{-}10 \mu\text{m}$.

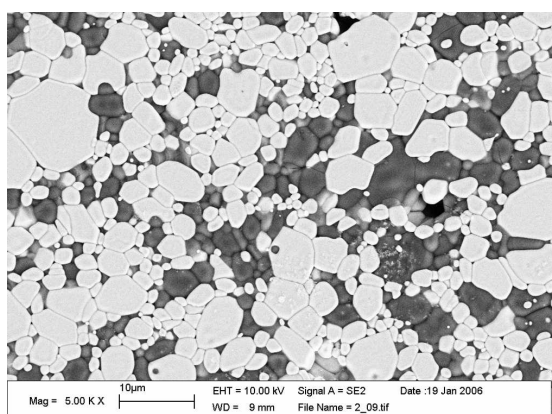
1, 2 ir 3 h kepintų $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikų paviršių, kurie buvo nupoliruoti ir termiškai išdinti, nuotraukos yra parodytos 3.3.3 pav. Iš nuotraukų yra matyti, kad pailginus keramikų kepinimo trukmę jų kristalitai yra šiek tiek didesni, tačiau visose $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikose kristalitų matmenų pasiskirstymas yra labai didelis.



a)



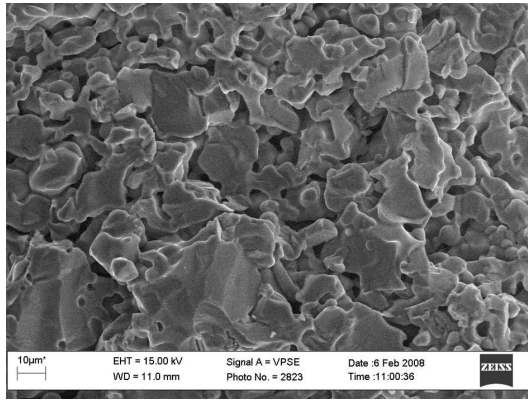
b)



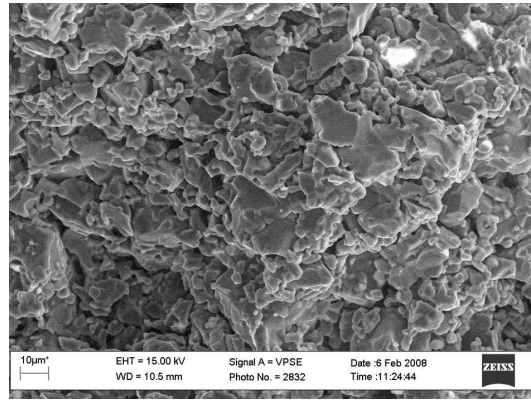
c)

3.3.3 pav. 1 h (a), 2 h (b) ir 3 h (c) kepintų $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikų paviršiai.

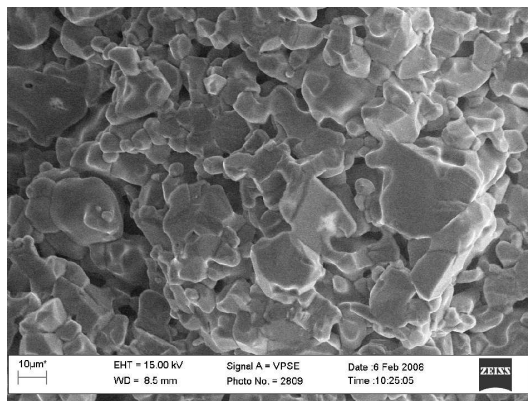
1 valandą kai $T_{\text{kep}} = 1573 \text{ K}$ ir 6 valandas kai $T_{\text{kep}} = 1273 \text{ K}$ kepintų $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikų paviršių SEM nuotraukos yra palygintos 3.3.4 pav. Nepaisant to, kad esant 1273 K temperatūrai (pasirinkta kepinimo temperatūra yra staigaus medžiagos traukimosi srityje, matomoje iš dilotometrinių matavimų 3.2.3 pav.) keramikos buvo kepamos santykinai ilgai (6 h), jų kristalitai yra pastebimai smulkesni už tų keramikų kristalitus, kurios buvo kepamos esant aukštesnei – 1573 K – temperatūrai 1 h.



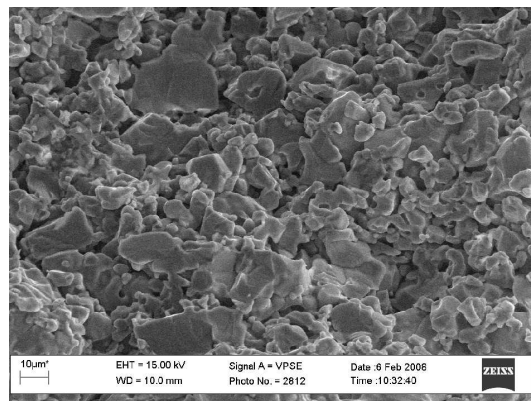
a)



b)



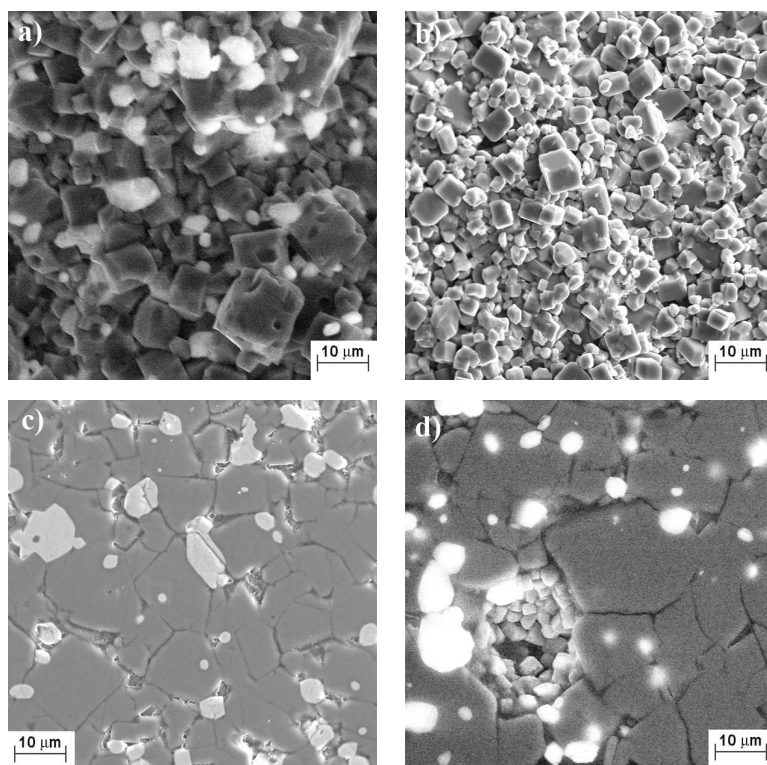
c)



d)

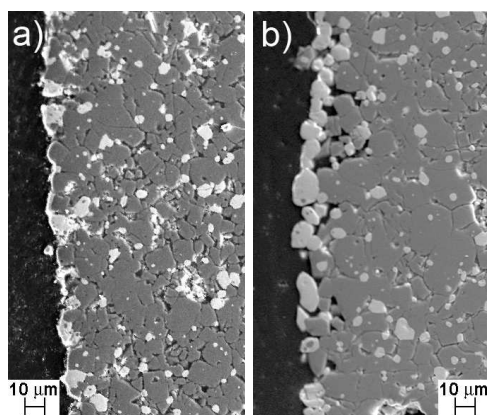
3.3.4 pav. $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ [kepinimo sąlygos: $T_{\text{kep}} = 1573 \text{ K}$, $t_{\text{kep}} = 1 \text{ h}$ (a); $T_{\text{kep}} = 1273 \text{ K}$, $t_{\text{kep}} = 6 \text{ h}$ (b)] ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ [kepinimo sąlygos: $T_{\text{kep}} = 1573 \text{ K}$, $t_{\text{kep}} = 1 \text{ h}$ (c); $T_{\text{kep}} = 1273 \text{ K}$, $t_{\text{kep}} = 6 \text{ h}$ (d)] keramikų paviršiai, fotografuoti SEM.

$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų, kurių kepinimo sąlygos buvo skirtingos, paviršių SEM nuotraukos yra pateiktos 3.3.5 pav. 2 valandas kepintos $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kepinimo temperatūra (1173 K) buvo žemesnė už kitų keramikų kepinimo temperatūrą (1403 K) ir iš SEM nuotraukų yra matoma, kad 2 h kepintos keramikos kristalitai yra mažesni. Pailginus $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kepinimo trukmę iki 5 arba 10 h (kai $T_{\text{kep}} = 1403 \text{ K}$), jos kristalitai didėja ir jų dydžių pasiskirstymas yra mažesnis, tačiau 10 h keramikoje pradeda formuotis poros (3.3.5 pav. c).



3.3.5 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų, kepintų 1 (a), 2 (b), 5 (c) ir 10 h (c), paviršių SEM nuotraukos.

$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų paviršiaus SEM tyrimai patvirtino ir tai, kad LaPO_4 priemaišos kaupiasi keramikos, kepintos ilgesnį laiko tarpą, paviršiuje, kas buvo nustatyta iš Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimentų. 3.3.6 pav. yra pavaizduotos 3 ir 5 h kepintų keramikų krašto SEM nuotraukos. Šviesūs kristalitai, kaip bus parodyta 3.4 skyriuje, atitinka LaPO_4 fazę, o tamsesni – pagrindinę keramikos fazę (LLTPO).

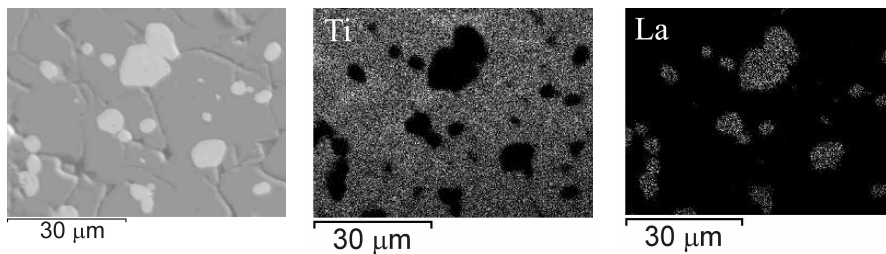


3.3.6 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų, kepintų 3 (a) ir 5 h (b), paviršiai bandinio krašte. Paviršiai buvo nupoliruoti.

3.4. Li⁺ laidžiųjų keramikų paviršių elementinė sudėtis

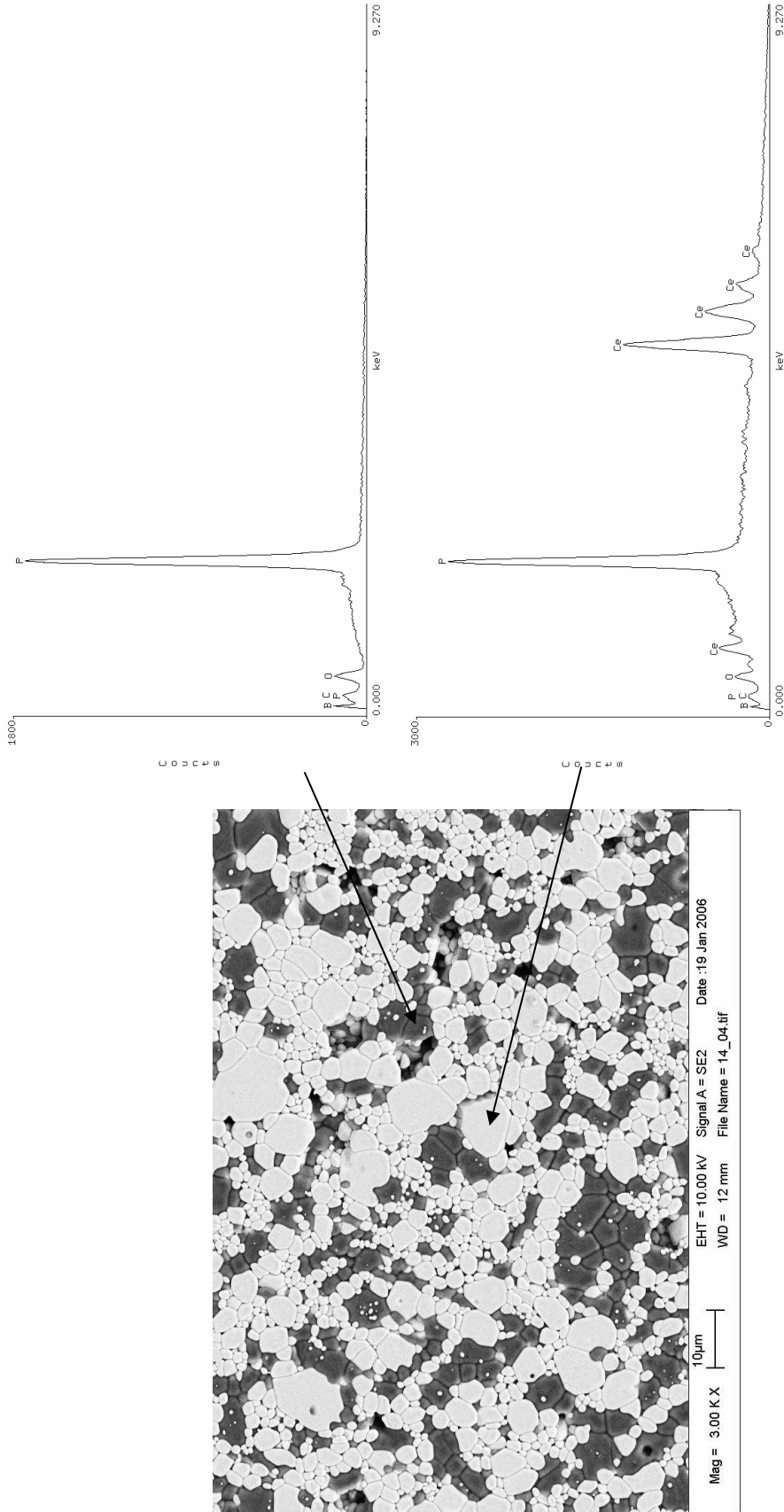
NASICON tipo ličio laidžiųjų elektrolitų paviršiaus elementinė sudėtis buvo tiriama dviem būdais – Rentgeno spinduliais emituotų fotoelektronų spektroskopijos metodu (XPS) ir skenuojančiu elektroniniu mikroskopu atliekant EDX arba WDX analizę.

3.4.1 pav. yra parodytas Li_{1,3}La_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃ paviršiaus SEM nuotrauka ir ją atitinkantys Ti ir La elementų žemėlapiai. Titano žemėlapiui buvo naudota Ti K α linija, o lantano – La L α . Taigi, tamsi fazė, matoma iš SEM nuotraukų, atitinka pagrindinę fazę (LLTPO), o šviesi fazė atitinka LaPO₄.



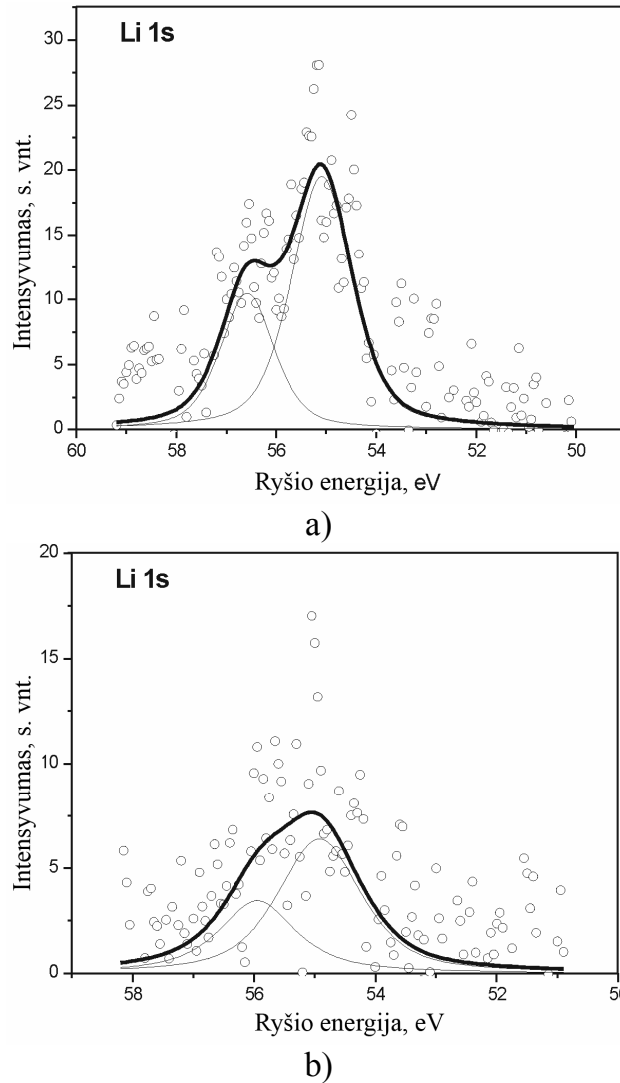
3.4.1 pav. Li_{1,3}La_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃ paviršiaus nuotrauka ir ją atitinkantys Ti ir La elementų žemėlapiai. Didesnis baltų taškų skaičius elementų žemėlapiuose parodo didesnę analizuojamo elemento koncentraciją.

LiCe_{2/3}PO₄ keramikos paviršiaus SEM nuotraukoje, darytoje naudojant antrinių elektronų detektorius, yra aiškiai matomi dviejų tipų kristalitai. Šviesūs kristalitai matomi tuomet, kai juose yra sunkesnių elementų. Skirtingų kristalitų taškinė EDX analizė parodė, kad šviesiuosiuose kristalituose yra cerio, fosforo ir deguonies elementų, o tamsesniuosiuose kristalituose aptinkami tik fosforo ir deguonies elementai (3.4.2 pav.).



3.4.2 pav. Poliruotos $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos paviršiaus vaizdas ir skirtingus kristalitus atitinkantys EDX spektrai.

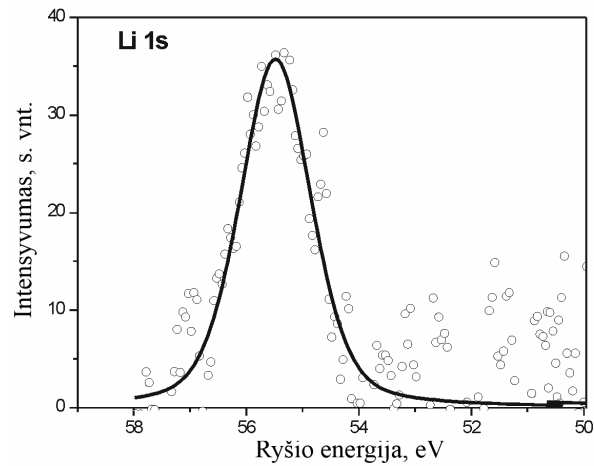
Li 1s XPS spektrai. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ junginių Li 1s fotoelektronų spektrinė linija yra arti Sc 3s linijos. Šių medžiagų ličio 1s XPS spektrai yra parodyti 3.4.3 pav. atėmus skandžiui priklausančias dedamąsias.



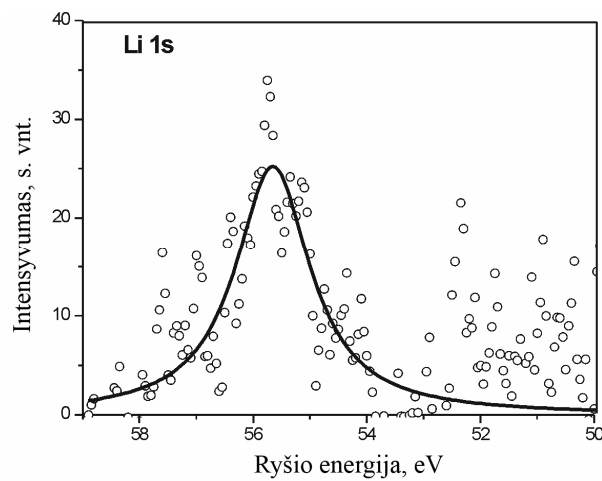
3.4.3 pav. Li 1s XPS spektrai: $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (a) ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (b).

Ličio spektrinė linija yra išskaidyta į dvi dedamąsias. Tirtose medžiagose dviejų tipų litis gali atitikti dvi skirtingas padėtis, žinomas iš struktūrinių NASICON tipo ličio kietųjų elektrolitų tyrimų [35]. Nedidelis Y kiekis $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ junginiuose iš esmės pakeičia Li 1s fotoelektronų spektrą. Spektrinė linija susiaurėja ir pasislenka į

didesnių ryšio energijų pusę (3.4.4 pav.). Tokia situacija labiau atitinka vienatipį litį junginiuose, kuriuose yra Y.



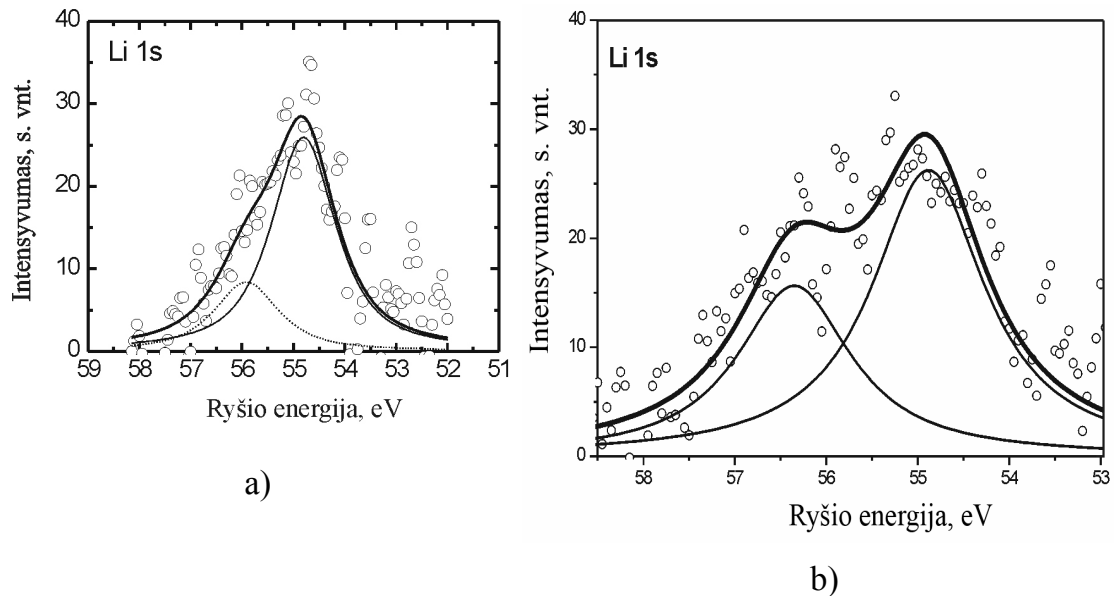
a)



b)

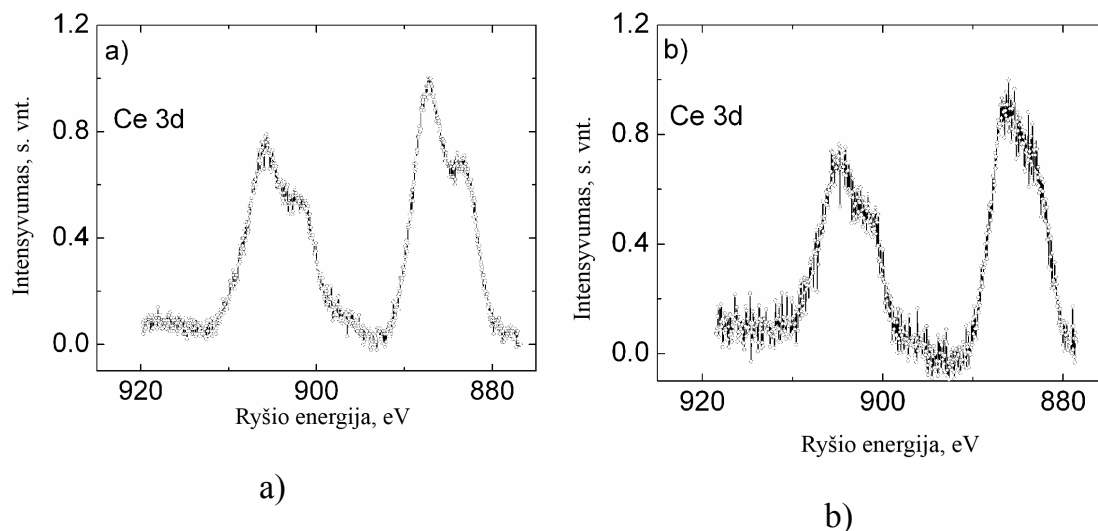
3.4.4 pav. Li 1s XPS spektrai: $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (a) ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (b).

Iš Li 1s XPS spektrų 3.4.4 pav. matosi, kad $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ junginiuose taip pat galima išskirti dvi ličio jonų padėtis.



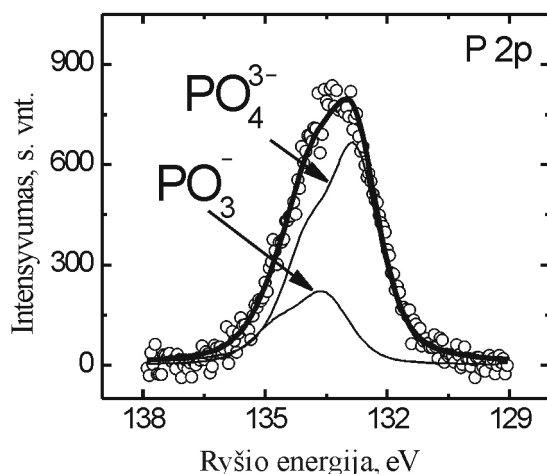
3.4.4 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (a) ir $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ (b) Li 1s XPS spektrai.

Ce $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ ir $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ junginiuose. Remiantis A.I. Orlova ir kt. darbu [64] atrodytų, kad galima sintezuoti tokius ličio cerio fosfatus, kad viename jų ceris būtų trivalentis, o kitame – keturvalentis. Deja, [64] straipsnyje nerašoma apie cerio valentingumo tyrimus. Ce 3d fotoelektronų spektras yra sudėtingas dėl hibridizacijos su O 2p orbitale ir dalinio 4f lygmenų užpildymo [180]. Išmatavus $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ ir $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ junginių Ce 3d fotoelektronų spektrus (3.4.5 pav.) gaunami du ryšio energijų maksimumai ties 881,5 eV ir 886 eV, būdingi $3d_{5/2}$ elektronams kai ceris yra trivalentis [181–183]. Iš kitos pusės, išmatuotuose Ce 3d spektruose nėra stebimi maksimumai ties 900,5 eV ir (916–917) eV, kurie yra būdingi keturvalenčiui ceriui [184–187]. Abiejų tirtųjų junginių atveju Ce XPS spektras buvo išmatuotas toks pats, kaip ir trivalenčio Ce darbe, kuriame buvo tirtas CePO_4 [65]. Taigi, remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad ir $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$, ir $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ ceris yra trivalentis.



3.4.5 pav. $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ (a) ir $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ (b) Ce 3d fotoelektronų spektrai.

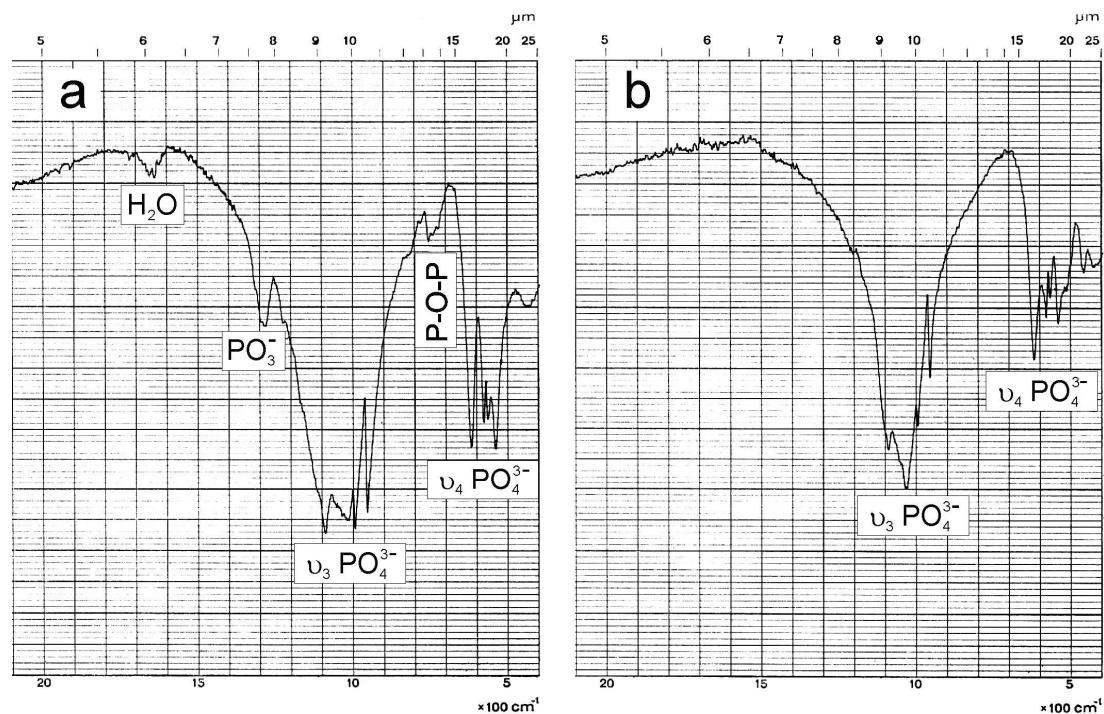
Fosforo XPS spektrai. Nustačius, kad $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ junginyje ceris yra trivalentis kyla natūralus klausimas: kaip šioje medžiagoje yra išlaikomas krūvio balansas? Buvo pastebėta, kad fosforo 2p elektronų XPS spektras $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ junginyje yra nesimetrinis ir jį galima suskaidyti į dvi dedamąsias (3.4.6 pav.). Fosforo PO_4^{3-} grupėje P $2p_{3/2}$ ryšio energijos maksimumas yra ties 133,0 eV, o grupėje PO_3^- – 133,7 eV. Apie $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ susiformavimą sintetinant cerio fosfatą (CePO_4) pažymima darbe [188].



3.4.6 pav. P $2p_{3/2}$ XPS spektras $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ medžiagoje.

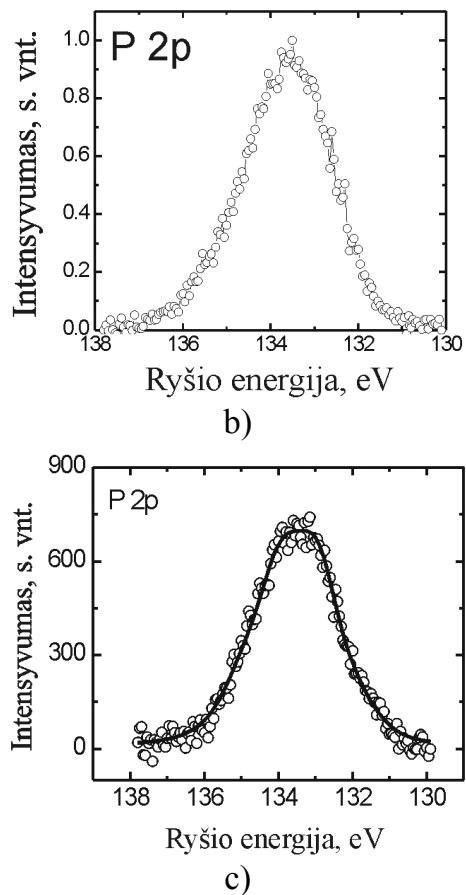
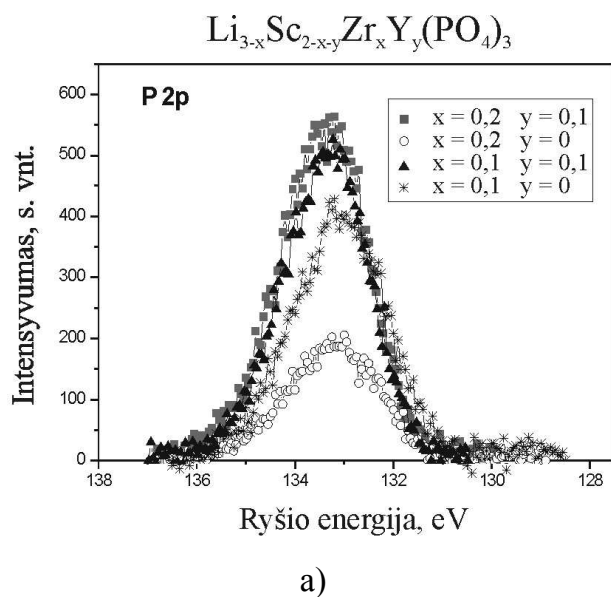
$\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ pagrindu cerį dalinai pakeitus skandžiu buvo pagamintas $\text{Li}_{1,3}\square_{1,7}\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, o $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ pagrindu – $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Abiejų PO_4^{3-} ir PO_3^- grupių egzistavimą $\text{Li}_{1,3}\square_{1,7}\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginyje patvirtino

infraraudonosios spektroskopijos (IR) tyrimai (3.4.7 a pav.). $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ IR spektruose yra stebimi virpesiai, būdingi tik PO_4^{3-} grupei (3.4.7 b pav.).



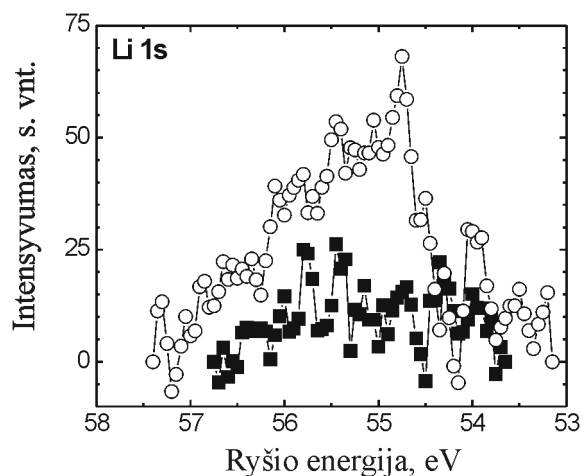
3.4.7 pav. $\text{Li}_{1,3}\square_{1,7}\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (a) ir $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ IR spektrai.

Kitų XPS tirtų medžiagų fosforo spektrai yra parodyti 3.4.8 pav. Labiausiai į didesnių ryšio energijų pusę išplitęs $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ P 2p spektras rodo, kad šiame junginyje fosforas sudaro įvairesnius ryšius. Šis rezultatas nekelia nuostabos, nes $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramika yra dvifazė.



3.4.8 pav. P 2p XPS spektrai: $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y(\text{PO}_4)_3$ (a); $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (b); $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ (c).

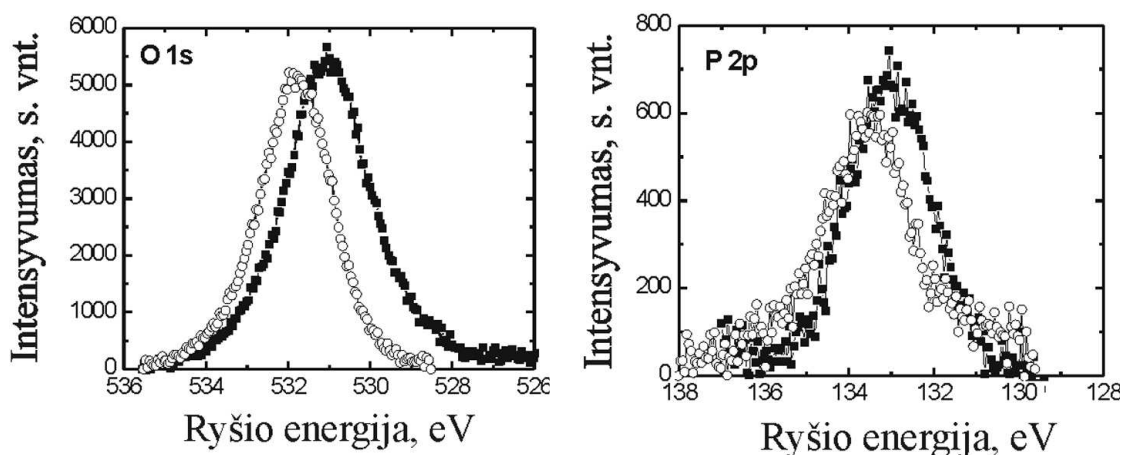
Ličio koncentracijos kitimas $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ paviršiuje paveikus keramiką elektriniu lauku. Elektriniu lauku esant 493 K temperatūrai ličio jonai $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikoje buvo ištraukti į bandinio paviršių. 3.4.9 pav. yra pavaizduoti Li 1s elektronų XPS spektrai prieš ir po elektrinio lauko poveikio.



3.4.9 pav. Li 1s elektronų XPS spektras prieš paveikiant $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramiką elektriniu lauku (■) ir po elektrinio lauko poveikio (○).

Po bandinio atkaitinimo elektriniame lauke ne tik padidėja Li 1s spektrinės linijos intensyvumas, bet jis dar pasislenka į mažesnių ryšio energijų pusę. Ličio kiekio padidėjimas keramikos paviršiuje aiškiai parodo, kad $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ yra Li^+ joninis laidininkas.

Kitų elementų spektrinių linijų intensyvumų pokyčiai nėra labai dideli, tačiau jų padėtys taip pat pasikeičia (3.4.10 pav.), kas rodo, kad elektrinis laukas keramikos paviršiuje pakeičia cheminius ryšius.



3.4.10 pav. O 1s ir P 2p elektronų XPS spektrai prieš paveikiant $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramiką elektriniu lauku (■) ir po elektrinio lauko poveikio (○).

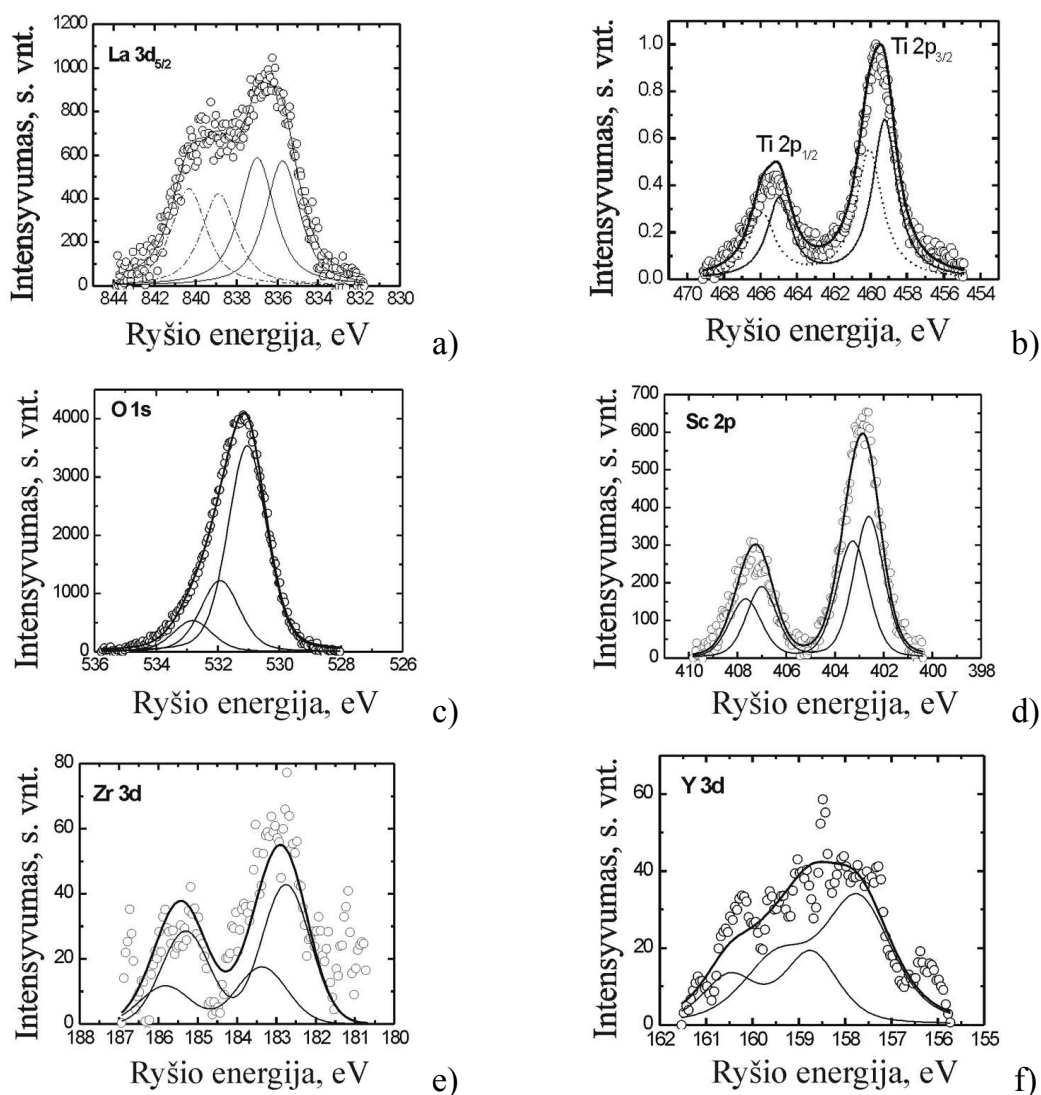
Elementų koncentracijų, gautų iš XPS eksperimento $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramiką paveikus elektriniu lauku, palyginimas su pradine šios keramikos elementine sudėtimi yra pateiktas 3.4.1 lentelėje.

3.4.1 lentelė. $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos paviršiaus elementinė sudėtis prieš ir po poveikio elektriniu lauku (E).

	Atominiai %			
	Ce	O	P	Li
Prieš paveikiant E	9,5	59,9	16,5	14,1
Po poveikio E	7,1	50,7	18,4	23,8

O, Ti, La, Sc, Zr ir Y XPS spektrai ir keramikų paviršių elementinė sudėtis. Rentgeno emituotų fotoelektronų spektrų pavyzdžiai yra parodyti

3.4.9 pav. Spektrinių linijų išdėstymas į kelias komponentes rodo skirtingus sudaromus cheminius ryšius. Kiekvieno cheminio elemento koncentracija buvo įvertinta pagal 2.3.2 formulę. Skaičiuojant elementinę sudėtį buvo atmesti anglies junginiai. Skaičiuojant lantano koncentraciją $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ tenka apsiriboti La $3d_{5/2}$ linija, nes $3d_{3/2}$ ryšio energijų maksimumas sutampa su titano Ožė elektronų linija.



3.4.11 pav. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ La $3d_{5/2}$ (a), Ti 2p (b), $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ O 1s (c), Sc 2p (d), Zr 3d (e) ir Y 3d (f) fotoelektronų spektrai.

Elementinė junginių sudėtis, nustatyta iš XPS eksperimentų, 3.4.2 ir 3.4.3 lentelėse yra palyginta su nominalia elementine sudėtimi. Kaip ir reikėjo tikėtis, paviršiaus elementinė sudėtis skiriasi nuo nominalios junginių sudėties.

3.4.2 lentelė. $\text{Li}_{1/\beta}\text{Ce}_{2/\beta}\text{PO}_4$, $\text{LiCe}_{2/\beta}\text{PO}_4$ ir $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ junginių elementinė sudėtis (atominiais %), nustatyta iš XPS eksperimentų.

Junginys	Sudėtis iš XPS							Nominali sudėtis				
	Li	Ce	La	Ti	P	O	Li	Ce	La	Ti	P	O
$\text{Li}_{1/\beta}\text{Ce}_{2/\beta}\text{PO}_4$	9,2	9,2	15,8	65,8	5,5	11,1	16,7	66,7				
$\text{LiCe}_{2/\beta}\text{PO}_4$	14,1	9,5	16,5	59,9	15	10	15	60				
$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	6,9	1,6	3,3	20,8	67,4	7,1	1,6	9,3	16,4	65,6		

3.4.3 lentelė. $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y(\text{PO}_4)_3$ junginių elementinė sudėtis (atominiais %), nustatyta iš XPS eksperimentų.

x	y	Sudėtis iš XPS							Nominali sudėtis				
		Li	Sc	Y	Zr	P	O	Li	Sc	Y	Zr	P	O
0,2	0,1	13,6	5,3	0,4	0,7	14,2	65,8	14,1	8,6	0,5	1,0	15,2	60,6
0,2	0	11,2	5,6	0,5	12,1	70,6	14,1	9,1	1,0	15,2	60,6		
0,1	0,1	15,6	5,0	0,4	0,4	13,6	65,0	14,6	9,0	0,5	0,5	15,1	60,3
0,1	0*	13,2	5,6	0,4	12,5	66,5	14,6	9,5	0,5	15,1	60,3		

* $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ junginyje buvo aptikta 1,8 at.% Na.

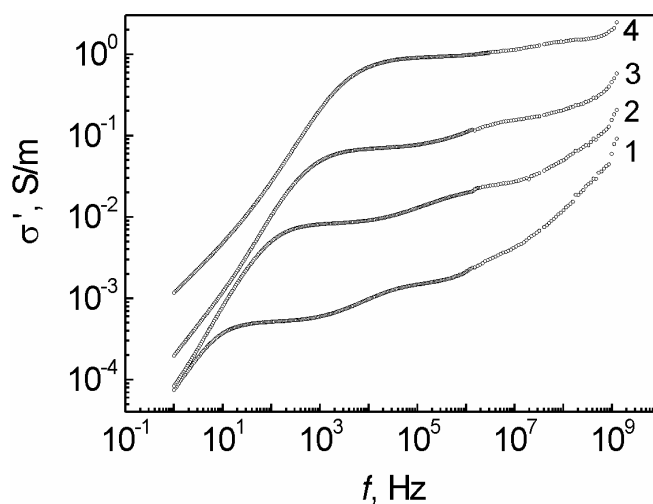
3.5. Relaksaciniai procesai Li^+ ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ superjonikuose

Visuose tirtuose superjonikuose yra stebimos elektrinių parametru ($\tilde{\sigma}$, $\tilde{\rho}$, $\tilde{\varepsilon}$ ir \tilde{M}) dispersijos. Keliant temperatūrą šių dispersijų sritys stumiasi į aukštesnių dažnių pusę. Ši savybė yra būdinga relaksacinio tipo dispersijoms. Išmatavus kompleksinę varžą plačiame elektrinių laukų dažnių diapazone įmanoma atskirti procesus, vykstančius superjoniko tarpkristalitinėse terpėse ir kristalituose. Kadangi kristalitų dydžiai yra daug didesni už tarpkristalitinių ribų storį, kas yra matoma iš SEM nuotraukų, tai $C_{gb} \gg C_b$. Nustačius talpas, susijusias su skirtingais procesais vykstančiais superjoninėse keramikose, aukštadažnis pusapskritimis $\rho''(\rho')$ plokštumoje buvo susietas su ličio jonų relaksacija kristalituose, o žemadažnis pusapskritimis – su jonine pernaša tarpkristalitinėse terpėse [60, 118]. Pavyzdžiui CGO keramikoms su pusapskritimi $\rho''(\rho')$ plokštumoje aukštesniuose dažniuose susijusi talpa buvo 1,1 pF (bandinio ploto ir storio santykis 0,01–0,02 m) ir šis pusapskritimis atitinka kristalitus, pusapskritimis žemesniuose dažniuose atitinka 10 nF talpą, kuri yra tipiška tarpkristalitinėms terpėms [153]. Ličio SJ nustatytos kristalitinė talpa yra apie 10 pF, o tarpkristalitinė siekia apie 200 pF [14, 52]. Su elektrodų poliarizacija susijusi talpa paprastai būna dar keliomis eilėmis didesnė ir siekia ~0,5 μF [14, 38, 52].

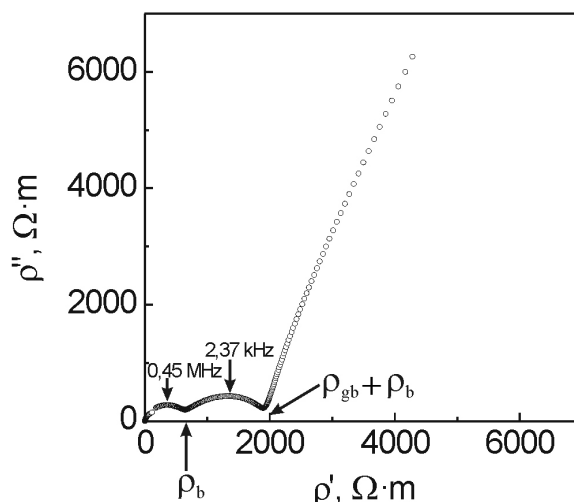
Kristalitinis ir tarpkristalitinis laidžiai buvo nustatyti iš pusapskritimių $\rho''(\rho')$ grafike susikirtimų su abscisių ašimi arba pusapskritimio ir tiesės $\sigma''(\sigma')$ grafike susikirtimų su abscisių ašimi, panašiai kaip ir literatūroje [27, 39, 114, 115, 119]. Šiame darbe pateikiamos kristalitinio laidžio vertės (žymima σ_b) ir bendrojo laidžio vertės $\sigma_{tot} = \frac{1}{\rho_b} + \frac{1}{\rho_{gb}} = \frac{\sigma_b \cdot \sigma_{gb}}{\sigma_b + \sigma_{gb}}$.

$\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$. Dažninės $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos realiosios laidžio dalies prieklausos skirtingose temperatūrose yra pavaizduotos 3.5.1 pav. Panašios prieklausos yra gaunamos visoms keturioms $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių grupės medžiagoms ($x = 0,2, y = 0,1$; $x = 0,2, y = 0$; $x = 0,1, y = 0,1$; $x = 0,1, y = 0$). Grafike yra stebimos trys dispersijos

sritys: 1. dispersija žemuosiuose dažniuose (iki ~ 50 Hz esant 320 K temperatūrai) yra susijusi su poliarizaciniais reiškiniais Pt elektrodų – elektrolito sandūroje, 2. dažnių srityje nuo 500 Hz iki 60 kHz ($T = 320$ K) dispersija yra siejama su Li^+ jonų pernaša tarpkristalitinėse terpėse, tarpkristalitinių terpių talpa $C_{gb} = 0,22$ nF; 3. virš 0,5 MHz yra stebima relaksacinė dispersija, kuri yra susijusi su Li^+ jonų pernaša kristalituose. Kristalitų talpa $C_b = 3,5$ pF yra keliomis eilėmis mažesnė už tarpkristalitinių terpių talpą. Kompleksinė varža, išmatuota esant 320 K temperatūrai, kompleksinėje plokštumoje yra pavaizduota 3.5.2 pav.

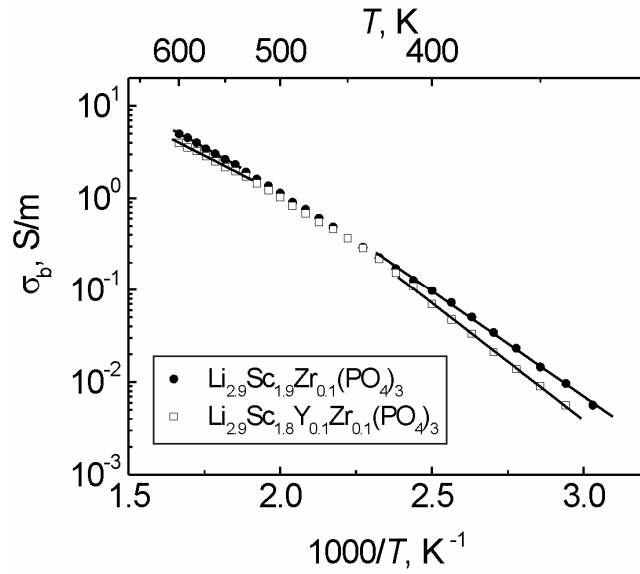


3.5.1 pav. Dažninės $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos realiosios laidžio dalies priklausos, išmatuotos esant skirtingoms temperatūroms: 1 – 320 K, 2 – 370 K, 3 – 420 K, 4 – 520 K.

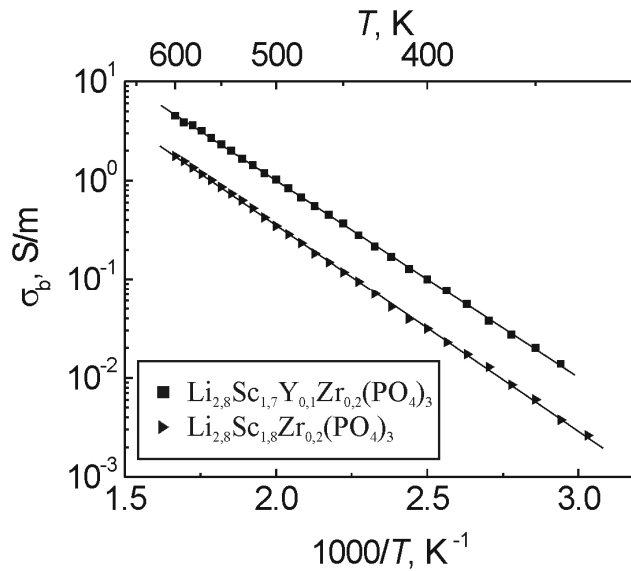


3.5.2 pav. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos menamosios kompleksinės varžos dalies priklausoma nuo realiosios dalies, išmatuota esant 320 K temperatūrai.

Tirtųjų keramikų kristalitinis ir tarpkristalitinis laidžiai yra termiškai aktyvuoti. Temperatūrinėse $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ kristalitinio laidžio priklausose yra matoma anomalija (3.5.3 a pav.), susijusi su laidžio aktyvacijos energijos pokyčiu. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikoje laidžio aktyvacijos energijos kitimas yra stebimas 420-510 K temperatūrų intervale, o $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikoje – 410-520 K temperatūrų intervale. Temperatūrų intervalai, kuriuose yra stebimos laidžių anomalijos, sutampa su fazinio virsmo temperatūrų intervalais, nustatytais iš DTA tyrimų. $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ kristalitiniai joniniai laidžiai keičiant temperatūrą kinta pagal Arenijaus dėsnį ir yra pavaizduoti 3.5.3 b pav. Bendrųjų $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidžių priklausos nuo atvirkštinės temperatūros yra pavaizduotos 3.5.4 pav. Matome, kad kristalitinis ir tarpkristalitinis laidžiai pagal savo vertes skiriasi nedaug, kas reiškia gerą gautos keramikos kokybę. $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidžių aktyvacijos energijos yra pateiktos 3.5.1 lentelėje.

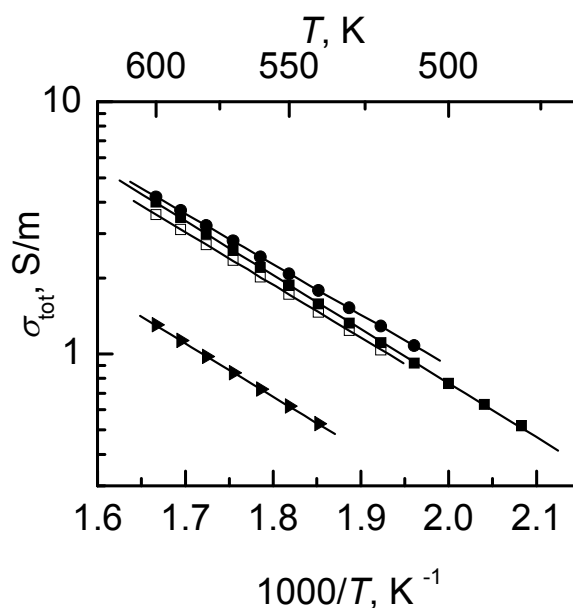


a)



b)

3.5.3 pav. Kristalinių keramikų laidžių priklausos nuo atvirkštinės temperatūros: a) $\text{Li}_{2.9}\text{Sc}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2.9}\text{Sc}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$; b) $\text{Li}_{2.8}\text{Sc}_{1.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2.8}\text{Sc}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$.



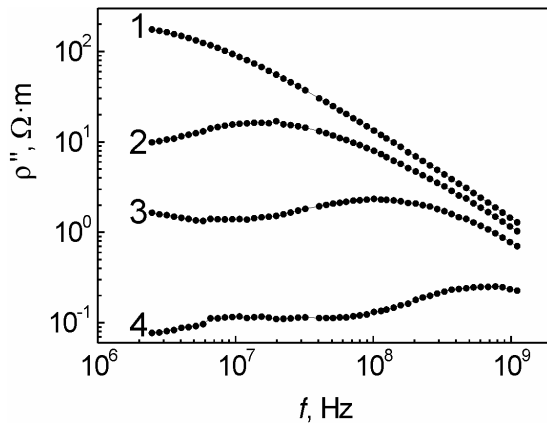
3.5.4 pav. Bendrojo $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (●), $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (□), $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (■) ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (▶) keramikų laidžio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

3.5.1 lentelė. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidžių ir kristalitinio relaksacinio dažnio aktyvacijos energijos skirtingose temperatūrose.

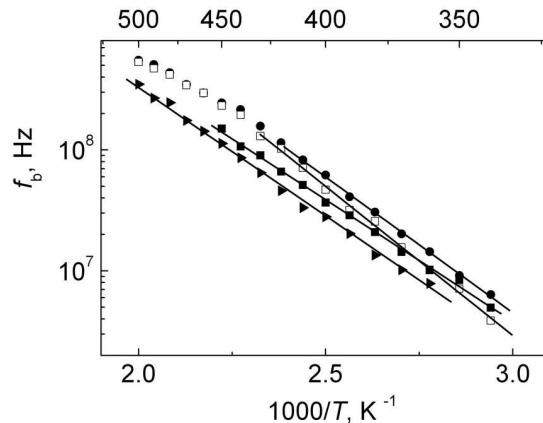
Junginys	ΔE_{tot} , eV	ΔE_{b} , eV	ΔE_{f} , eV
	$T = 550$ K	$T = 340$ K $T = 520$ K	$T = 340$ K
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	0,40	0,46 0,37	0,45
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	0,42	0,51 0,34	0,49
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	0,42	0,42	0,42
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	0,43	0,40	0,40

$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ SJ kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo dažnio yra pavaizduotos 3.5.5 pav. Iš ρ'' kristalitinės dispersijos maksimumų buvo nustatyti Li^+ jonų relaksacijos dažniai (f_b).

$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ keramikų f_b kitimas aprašomas Arenijaus dėsnio, o $f_b(10^3/T)$ priklausos yra pavaizduotos 3.5.6 pav.



3.5.5 pav. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo dažnio skirtingose temperatūrose: 1 – 320 K, 2 – 370 K, 3 – 420 K, 4 – 520 K.

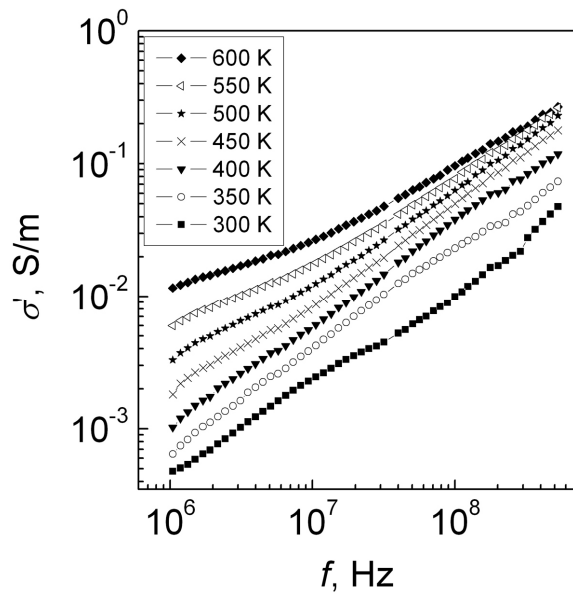


3.5.6 pav. $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (●), $\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (□), $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (■) ir $\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (►) keramikų kristalitinio relaksacinio dažnio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

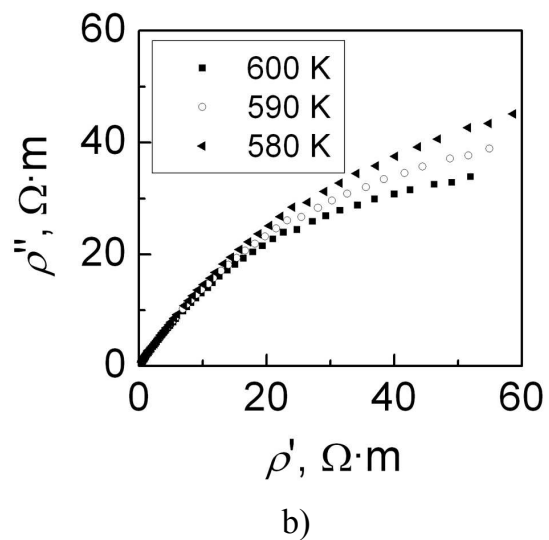
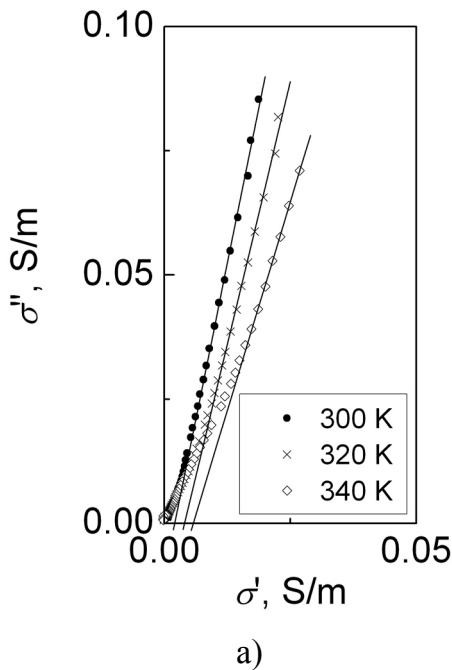
ΔE_f vertės yra pateiktos 3.5.1 lentelėje. Iš lentelės matome, kad $\Delta E_b \approx \Delta E_f$.

$\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ junginių grupės kristalitinio ir tarpkristalitinio laidžių atskyrimas yra kompliktuotas. Šių junginių keramikų tankiai siekė tik 58-66 % nuo tankio, nustatyto Rentgeno spindulių difrakcijos metodu, todėl tarpkristalitiniai laidžiai yra žymiai mažesni už kristalitinius. Dažninės realiosios kompleksinio laidžio dalies priklausos yra pavaizduotos 3.5.5 pav., kuriame yra matomos dvi dispersijų sritys, susijusios su kristaliniu ir tarpkristaliniu joniniais laidžiais. Kristalitinį keramikų laidį galima nustatyti iš $\sigma''(\sigma')$ grafikų (3.5.6 a pav.). Temperatūrų intervale nuo 550 K iki 600 K $\rho''(\rho')$ plokštumoje yra matoma dalis pusapskritimio, susijusio su

tarpkristalitinio keramikų laidžiu. $\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinė varža aukštose temperatūrose yra pavaizduota 3.5.6 b pav.



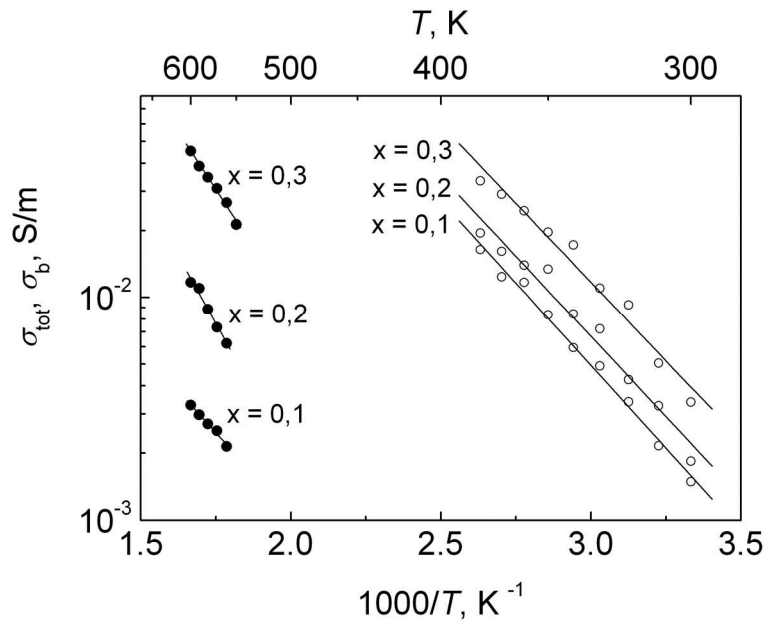
3.5.7 pav. $\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ keramikos realiosios laidžio dalies priklausos nuo dažnio skirtingose temperatūrose.



3.5.8 pav. $\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinio laidžio menamosios dalies priklausos nuo realiosios (a) ir kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo realiosios (b) išmatuotos skirtingose temperatūrose.

3.5.6. pav. yra pavaizduotos $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,2, 0,3$) keramikų kristalitinio ir tarpkristalitinio laidžių priklausos nuo atvirkštinės temperatūros. Nuo 400 K iki 550 K nėra įmanoma nustatyti nei kristalitinio,

nei tarpkristalitinio laidžių. Šiame temperatūrų intervale dėl didelio porėtumo yra išmatuojama tik laidumo dispersijos sritis.



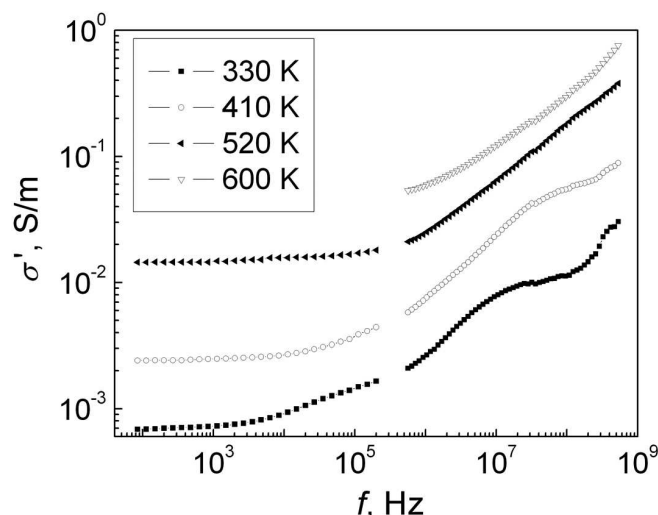
3.5.9. pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,2, 0,3$) keramikų kristalitinio (○) ir bendrojo (●) laidžių priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

$\text{Li}_{1,1}\text{Sc}_{0,1}\text{Zr}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų kristalitinio ir bendrojo laidžių aktyvacijos energijos yra pateiktos 3.5.2 lentelėje.

3.5.2 lentelė. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,2, 0,3$) keramikų kristalitinio ir bendrojo laidžių aktyvacijos energijos.

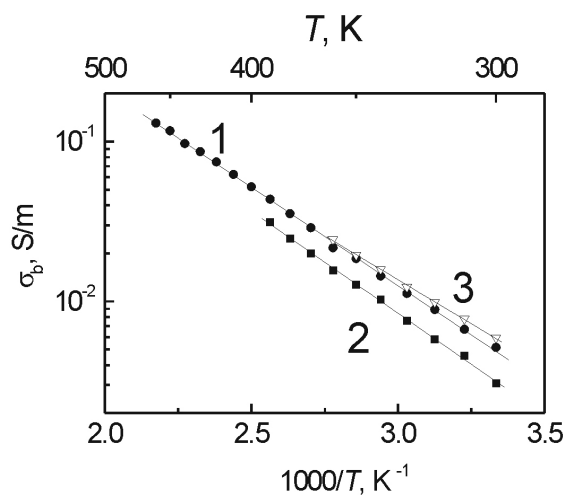
x	ΔE_b , eV	ΔE_{tot} , eV
0,1	0,30	0,30
0,2	0,29	0,49
0,3	0,28	0,41

$\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos realiosios laidžio dalies priklausos nuo dažnio, išmatuotos esant skirtingoms temperatūroms, yra pavaizduotos 3.5.7 pav.

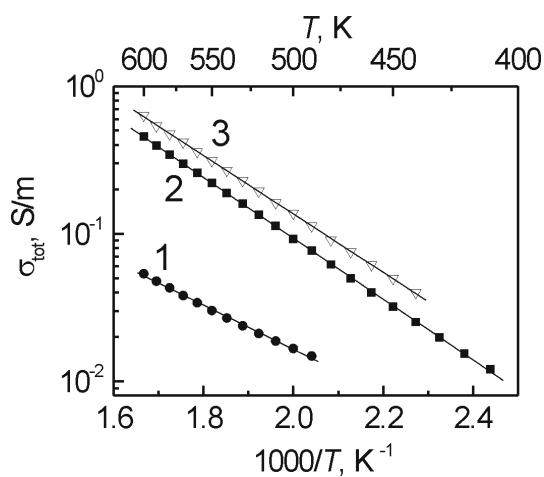


3.5.10 pav. Dažninės $\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos laidžio realiosios dalies priklausos, išmatuotos esant skirtingoms temperatūroms.

Skirtingai negu $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ atveju, $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ sistemoje ($x = 0,1, 0,2, 0,3$) nėra stebima dispersija, susijusi su elektrodų poliarizacija, nes bandiniai žemuosiuose dažniuose buvo išmatuoti keturių elektrodų metodu. Kristalitinio ir bendrojo laidžių temperatūrinės priklausos yra pavaizduotos atitinkamai 3.5.8 ir 3.5.9 pav.

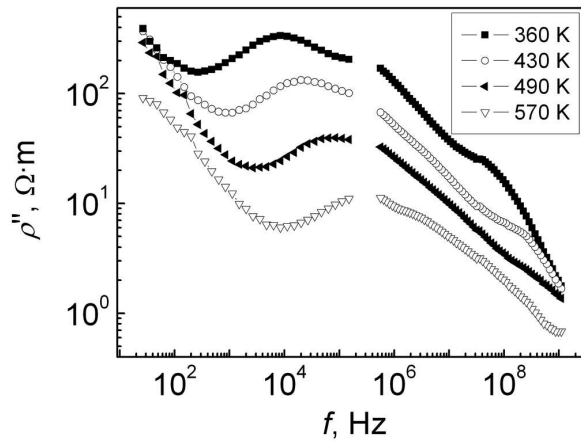


3.5.11 pav. Kristalitinio $\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (2) ir $\text{Li}_{1,3}\text{Zr}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ (3) keramikų laidžio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

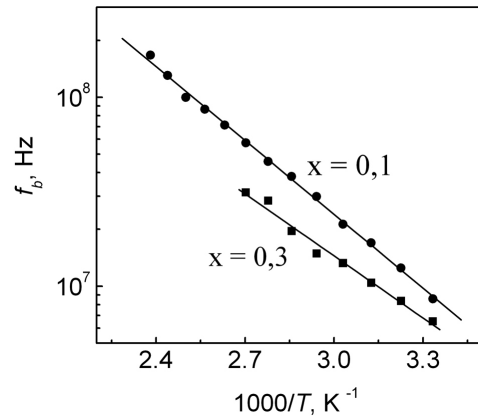


3.5.12 pav. Bendrojo $\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ (2) ir $\text{Li}_{1,3}\text{Zr}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ (3) keramikų laidžio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

$\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos $\rho''(f)$ priklausos yra pavaizduotos 3.5.13 pav., o $f_b(10^3/T)$ – 3.5.14 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) bendrojo ir kristalitinio laidžių bei kristalitinio dažnio aktyvacijos energijos yra pateiktos 3.5.3 lentelėje.



3.5.13 pav. $\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos menamosios kompleksinės varžos dalies priklausos nuo dažnio, išmatuotos skirtingose temperatūrose.



3.5.14 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,3$) keramikų kristalitinio relaksacijos dažnio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

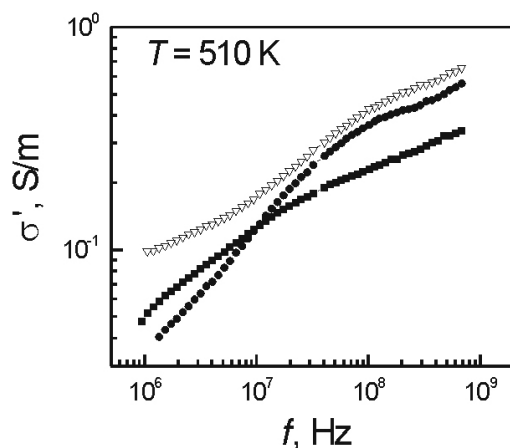
3.5.3 lentelė. $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) bendrojo, kristalitinio laidžių ir kristalitinio dažnio aktyvacijos energijos.

Junginys	ΔE_b , eV	ΔE_f , eV	ΔE_{tot} , eV
$\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	0,25	0,26	0,30
$\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	0,26	0,26	0,41
$\text{Li}_{1,3}\text{Zr}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	0,22	0,22	0,40

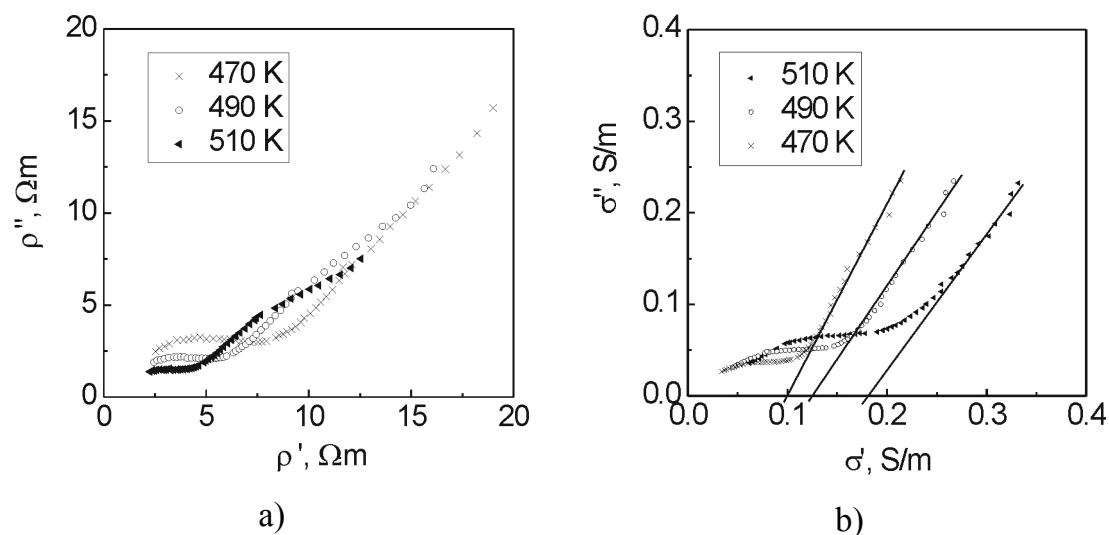
$\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) keramikų $\Delta E_b \approx \Delta E_f$.

$\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$. Dažninės $\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ge}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ keramikų realiosios laidžio dalies priklausos esant 510 K temperatūrai yra pateiktos 3.5.15 pav. Visose trejose keramikose yra stebimos dispersijos, susijusios su jonine pernaša

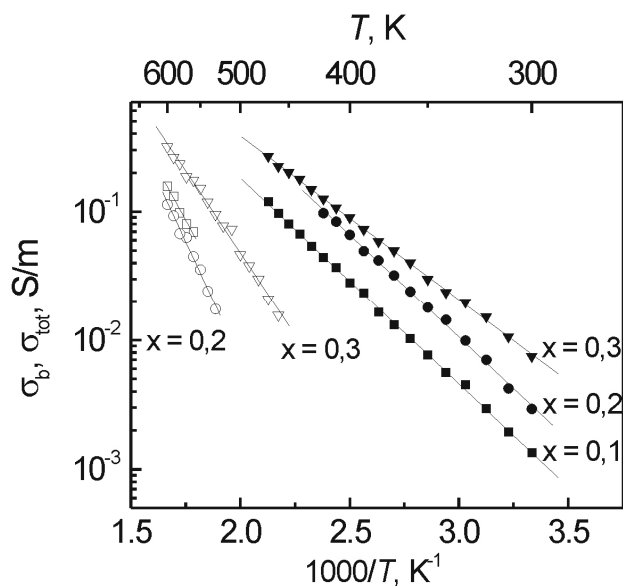
kristalituose ir tarpkristalitinėse terpėse. Šios dispersijos 3.5.16 pav. yra pavaizduotos kompleksinėse $\tilde{\rho}$ ir $\tilde{\sigma}$ plokštumose. Temperatūrinės $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų kristalitinio ir bendrojo laidžių priklausos yra pateikiamos 3.5.17 pav.



3.5.15 pav. Dažninės $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų realiosios laidžio dalies priklausos, išmatuotos esant 510 K temperatūrai. $x = 0,1$ (■), $x = 0,2$ (●), $x = 0,3$ (▽).

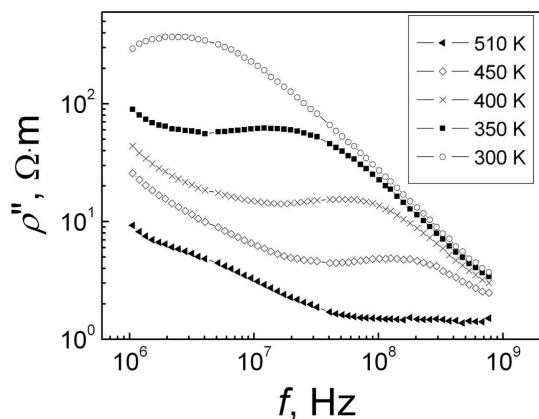


3.5.16 pav. $\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinė varža (a) ir kompleksinis laidis (b), išmatuoti esant skirtingoms temperatūroms.

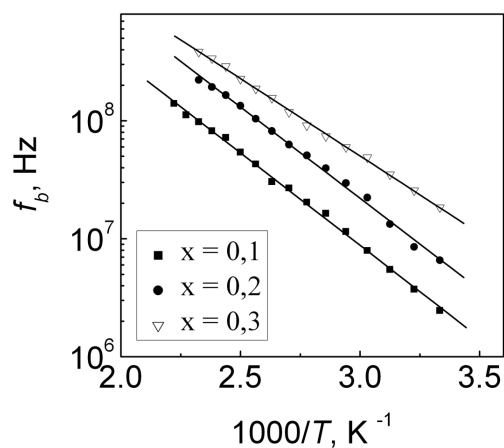


3.5.17 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų kristalitinio ir bendrojo laidžių priklausos nuo atvirkštinės temperatūros esant skirtingoms x vertėms. σ_{tot} – atviri simboliai, σ_b – užtušuoti simboliai.

$\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos $\rho''(f)$ priklausos yra pavaizduotos 3.5.18 pav., o $f_b(10^3/T)$ – 3.5.19 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) bendrojo ir kristalitinio laidžių bei kristalitinio dažnio aktyvacijos erengijos yra pateiktos 3.5.4 lentelėje.



3.5.18 pav. $\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos menamosios kompleksinės varžos dalies priklausos nuo dažnio, išmatuotos skirtingose temperatūrose.



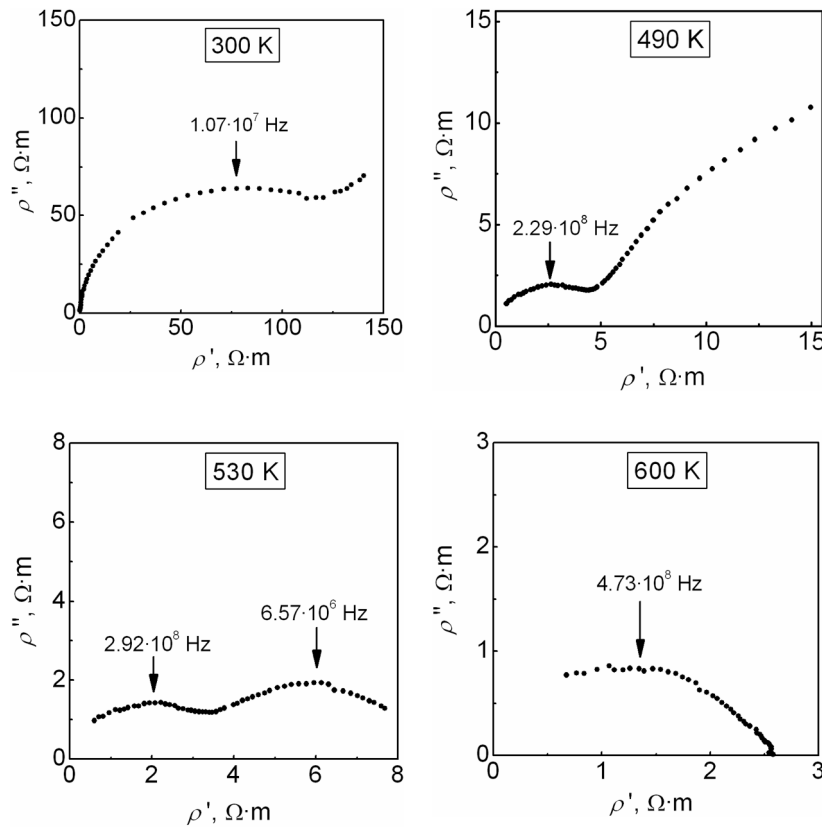
3.5.19 pav. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) keramikų kristalitinio relaksacijos dažnio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

3.5.4 lentelė. $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) bendrojo ir kristalitinio laidžių bei kristalitinio dažnio aktyvacijos energijos.

Junginys	ΔE_b , eV	ΔE_f , eV	ΔE_{tot} , eV
$\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	0,32	0,31	0,62
$\text{Li}_{1,2}\text{Ge}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	0,32	0,31	0,73
$\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	0,25	0,26	0,51

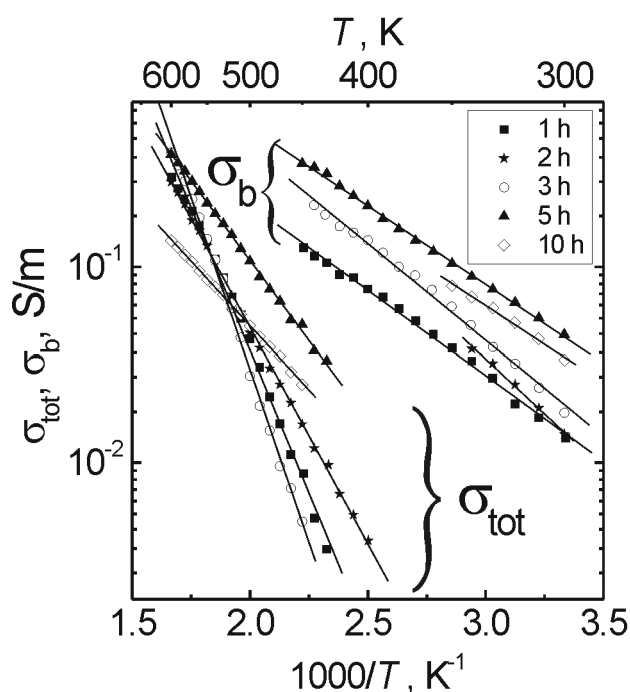
$\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$) keramikų $\Delta E_b \approx \Delta E_f$.

$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikose dažnių diapazone nuo 1 MHz iki 1 GHz ir temperatūrų intervale nuo 300 K iki 600 K yra stebimos dvi relaksacinio tipo dispersijos. Kompleksinės varžos kitimas keičiant temperatūrą yra pavaizduotas 3.5.20 pav.



3.5.20 pav. 1 h keptos $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo realiosios, išmatuotos esant 300 K, 490 K, 530 K ir 600 K temperatūroms.

Kaip matyti iš grafikų, abi dispersijos kylant temperatūrai slenkasi į didesnių dažnių pusę. Pusapskritimis aukštesniuose dažniuose buvo susietas su ličio jonų pernaša kristalituose, o žemesniuose dažniuose – su ličio jonų pernaša tarpkristalitinėse terpėse. $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų, kepintų skirtingą laiko tarpą, kristalitinių ir bendrųjų laidžių priklausos nuo atvirkštinės temperatūros yra pavaizduotos 3.5.21 pav. Kristalitinio laidžio kitimą keičiant keramikų gamybos sąlygas galima būtų paaiškinti nebent kristalitų cheminės sudėties kitimu. Panašus kristalitinio CGO geramikų laidžio kitimas keičiant keramikų gamybos sąlygas yra paskelbtas [153] darbe.



3.5.21 pav. Temperatūrinės $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų, kepintų skirtingą laiko tarpą, bendrojo ir kristalitinio laidžių priklausos.

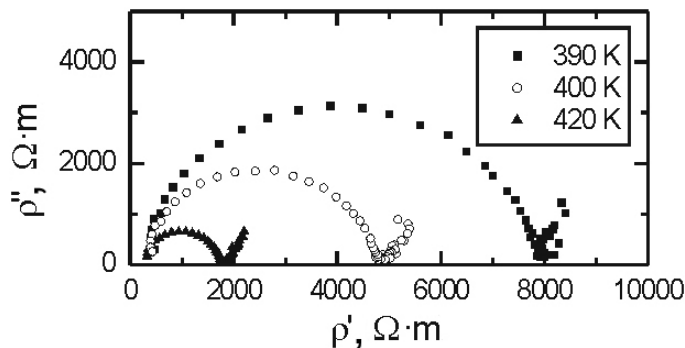
Elektriniai $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų parametrai yra apibendrinti 3.5.5 lentelėje.

3.5.5 lentelė. Skirtingą laiko tarpą (t_s) kepintų keramikų bendrasis laidis (σ_{tot}), bendrojo laidžio aktyvacijos energija (ΔE_{tot}), kristalitinis laidis (σ_b) ir kristalitinio laidžio aktyvacijos energija (ΔE_b).

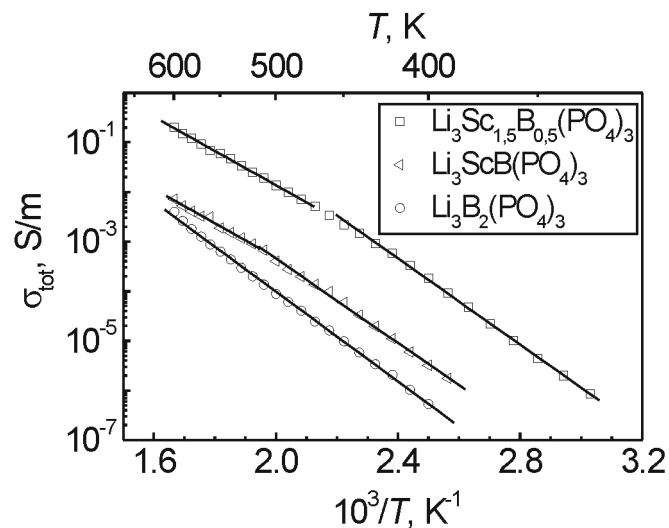
t_s , h	σ_{tot} , S/m (500 K)	ΔE_{tot} , eV	σ_b , S/m (300 K)	ΔE_b , eV
1	0,043	0,58	0,013	0,17
2	0,046	0,44	0,014	0,22
3	0,023	0,71	0,018	0,20
5	0,12	0,33	0,045	0,16
10	0,05	0,26	0,033	0,16

Didžiausiu laidžiu pasižymi 5 h kepinta keramika. Mažesni 10 h kepinimo trukmės keramikos bendrąjį laidį galima paaiškinti tuo, kad keramikoje atsiranda porų.

$\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ superjoninikas buvo detaliam iširtas [2] darbe. Disertaciniame darbe gauti laidžio temperatūrinių priklausimų tyrimų rezultatai sutampa su publikuotais A.B. Bykov ir kt., tačiau $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{B}^{3+}$ kaitos įtaka keramikų elektrinėms savybėms iki šiol nebuvo tirta. Žemuosiuose dažniuose yra stebima šių keramikų kompleksinės varžos dispersija, susijusi su jonine pernaša keramikų tarpkristalitinėse terpėse. Iš pusapskritimių $\rho''(\rho')$ plokštumoje (3.5.22 pav.) susikirtimo su realiaja ašimi buvo nustatyti bendrieji tirtųjų keramikų laidžiai (3.5.23 pav.).

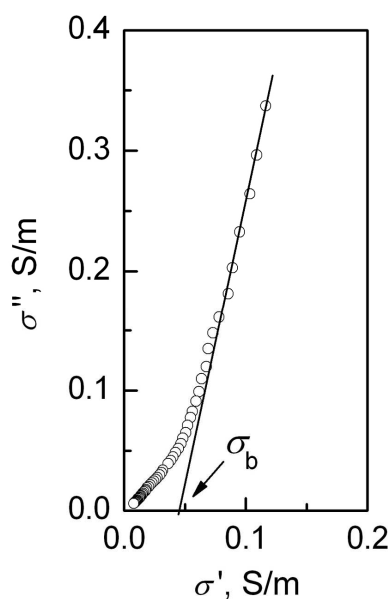


3.5.22 pav. $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinis laidis, išmatuotas esant skirtingoms temperatūroms.

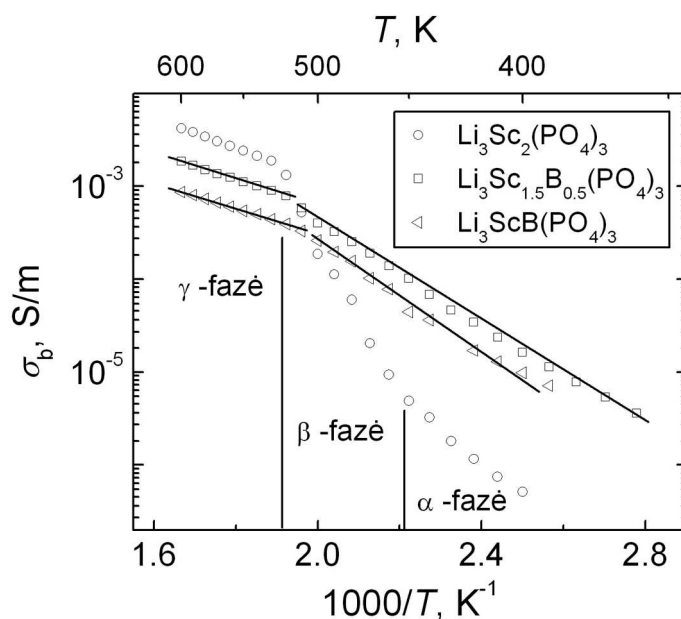


3.5.23 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0, 0,5, 1$) superjoninių keramikų bendrojo laidžio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

Kristalitinį laidį paprasčiau atskirti analizuojant laidžio kompleksinėje plokštumoje grafikus. Kaip pavyzdys 1 valandą kepintos $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinis laidis, išmatuotas esant 480 K temperatūrai ir atvaizduotas kompleksinėje plokštumoje, yra parodytas 3.5.24 pav. Temperatūrinės $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0, 0,5, 1$) keramikų kristalitinio laidžio priklausos yra pavaizduotos 3.5.25 pav.



3.5.24 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikos kompleksinis laidis esant 480 K temperatūrai.



3.5.25 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$ keramikų kristalitinio laidžio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

Kaip jau buvo minėta 1.2 skyriuje, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ laidžio priklausose yra stebimos anomalijos, susijusios su $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ faziniais virsmais [2]. Panašios σ' priklausos nuo temperatūros yra išmatuojamos ir $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ junginiuose, kuriuose nedidelis Sc^{3+} katijonų kiekis yra pakeistas B^{3+} ($x = 0,1, 0,2, 0,3$). $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$ junginiuose didėjant temperatūrai nėra stebimas staigus laidžio didėjimas, atitinkantis β fazę $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, o $\sigma_{\text{tot}}(1/T)$ ir $\sigma_b(1/T)$ priklausose yra lūžis (3.5.23 ir 3.5.25 pav.). Apibendrinant galima teigti, kad kai $x \geq 0,5$ $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ junginiai iš α fazės pereina į superjoninę γ fazę, o $\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje tirtame temperatūrų intervale fazinių virsmų nevyksta. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$) keramikų kristalitinio ir bendrojo laidžių aktyvacijos energijos esant skirtingoms temperatūroms yra pateiktos 3.5.6 lentelėje. Kristalitiniai relaksacijos dažniai $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$) keramikose buvo nustatyti iš maksimumų $\rho''(f)$ priklausose. f_b temperatūrinį kitimą aprašo Arenijaus dėsnis. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$)

keramikų α ir γ fazėse kristalitinio relaksacijos dažnio aktyvacijos energijos yra pateiktos 3.5.6 lentelėje.

3.5.6 lentelė. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia: $x = 0-2$) keramikų kristalitinio ir bendrojo laidžių bei kristalitinio relaksacijos dažnio aktyvacijos energijos α ir γ fazėse.

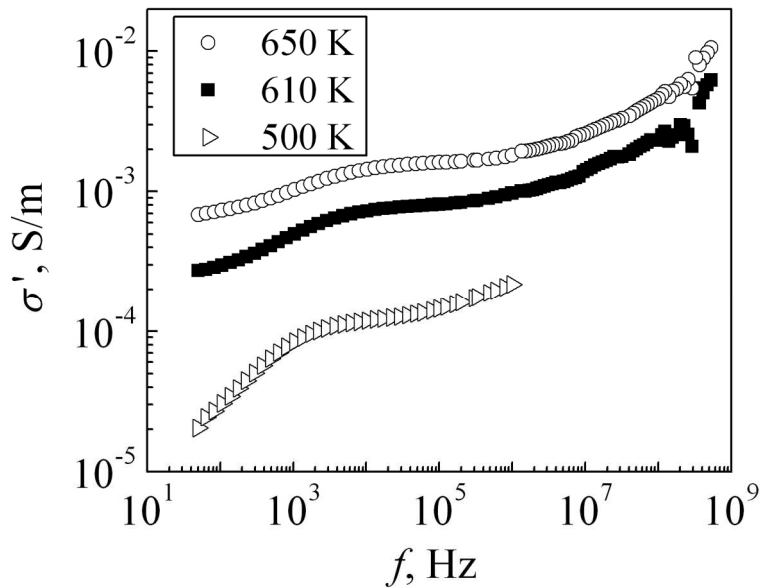
Junginys	ΔE_b , eV	ΔE_f , eV	ΔE_{tot} , eV
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	0,37 (γ)	0,37 (γ)	0,46 (γ)
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	0,34 (γ)	0,34 (γ)	0,63 (γ)
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{B}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	0,59 (α)	0,58 (α)	0,52 (γ)
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,7}\text{B}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	0,55 (α)	0,54 (α)	0,55 (γ)
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	0,34 (γ)	0,32 (γ)	0,69 (γ)
	0,53 (α)	0,50 (α)	0,87 (α)
$\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)$	0,41 (γ)	0,41 (γ)	0,69 (γ)
	0,57 (α)	0,56 (α)	0,85 (α)
$\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$			0,91

Buvo nustatyta, kad $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$) keramikose $\Delta E_b \approx \Delta E_f$, kaip ir daugelyje $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ pagrindu pagamintų keramikų [30, 41, 49, 118-120].

Apibendrinant galima teigti, kad $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0,1-0,3$), $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$) ir $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia: $x = 0,2$, $y = 0,1$; $x = 0,2$, $y = 0$; $x = 0,1$, $y = 0,1$; $x = 0,1$, $y = 0$) keramikose judriųjų Li^+ jonų tankis kristalituose nepriklauso nuo temperatūros, o kristalitinio laidžio temperatūrinį kitimą lemia jonų judrio temperatūrė kaita.

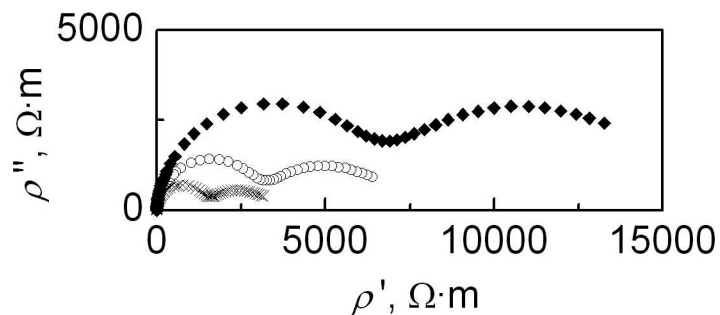
$\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikose elektrinių laukų dažniuose, didesniuose nei 1 MHz, yra stebima viena relaksacinė laidumo dispersija (3.5.26 pav.). Ličio cerio fosfatų superjonikuose relaksacijos laikai kristalituose ir tarpkristalitinėse terpėse persikloja, todėl galima nustatyti tik bendrąjį šių junginių keramikų

laidį (σ_{tot}). Žemuosiuose dažniuose stebima dispersija buvo susieta su elektrodų poliarizaciniais reiškiniais.

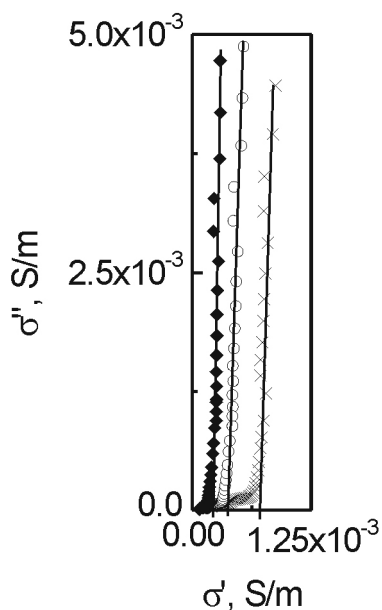


3.5.26 pav. Dažninės $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos laidžio realiosios dalies priklausos, išmatuotos esant skirtingoms temperatūroms. Keramikos kepinimo temperatūra buvo 1083 K, kepinimo trukmė – 1 h.

3 h kepintos $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos $\rho''(\rho')$ ir $\sigma''(\sigma')$ grafikai yra pavaizduoti 3.5.27 ir 3.5.28 pav.

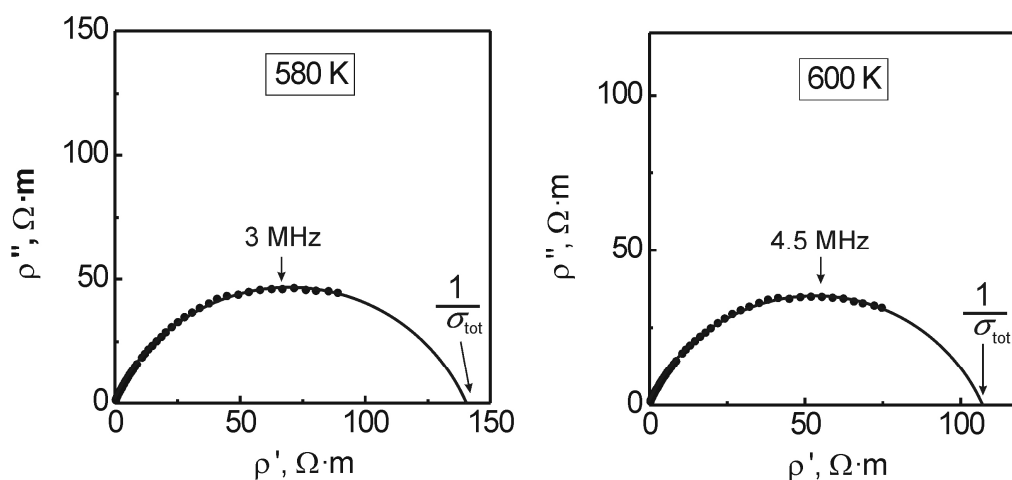


3.5.27 pav. $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos, kepintos 3 h ($T_{\text{kep}} = 1163 \text{ K}$), kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo realiosios, išmatuotos esant 560 K (\blacklozenge), 600 K (\circ) ir 640 K (\times) temperatūroms. Aukštadažnis pusapskritimis atitinka bendrąją keramikos varžą.



3.5.28 pav. $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos, kepintos 3 h ($T_{\text{kep}} = 1163 \text{ K}$), kompleksinio laidžio menamosios dalies priklausos nuo realiosios, išmatuotos esant 560 K (\blacklozenge), 600 K (\circ) ir 640 K (\times) temperatūroms. Tiesių susikirtimas su realiaja ašimi atitinka benrajį keramikos laidį.

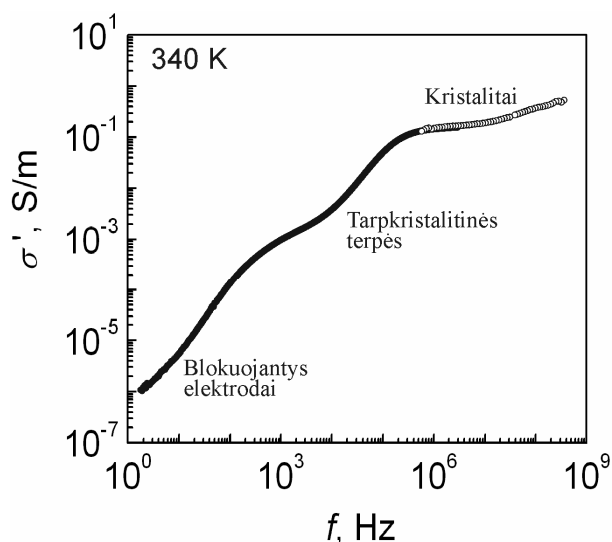
5 h kepintos $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos $\rho''(\rho')$ priklausos išmatuotos skirtingose temperatūrose yra pavaizduotos 3.5.29 pav. Didėjant temperatūrai Li^+ jonų relaksacijos dažnis didėja. Relaksacinė dispersija šiame junginyje yra susijusi su bendroju joniniu $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos laidumu.



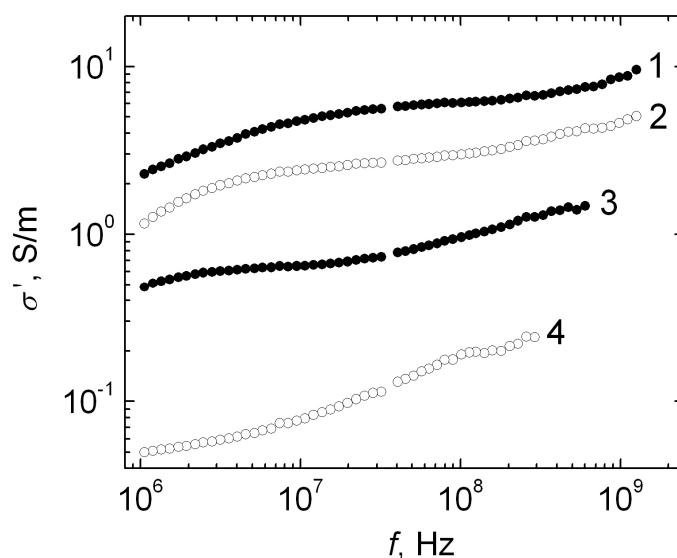
3.5.29 pav. 5 h kepintos $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikos varžos kompleksinėje plokštumoje, išmatuotos esant 580 ir 600 K.

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos kompleksinio laidžio spektre dažnių diapazone nuo 1 Hz iki 1 GHz yra stebimos trys dispersijos sritys. $\sigma'(f)$ priklausa esant 340 K temperatūrai yra pavaizduota 3.5.30 pav. Plato aukštuosiuose dažniuose ($\sim 10^7 \text{ Hz}$, kai $T = 340 \text{ K}$) atitinka keramikos kristalitinį laidį (σ_b). Realiosios laidžio dalies mažėjimas žemesniuose

dažniuose yra susijęs su jonų blokavimu tarpkristalitinėse terpėse, o ploto vidutiniuose dažniuose ($\sim 10^3$ Hz, kai $T = 340$ K) atitinka tarpkristalitinį keramikos laidį. Žemuosiuose dažniuose realioji laidžio dalis mažėja mažėjant elektrinio lauko dažniui dėl blokuojančių Pt elektrodų. Keliant temperatūrą kristalitinės ir tarpkristalitinės dispersijų sritys slenkasi į aukštesnių dažnių pusę, kaip yra pavaizduota 3.5.31 pav.

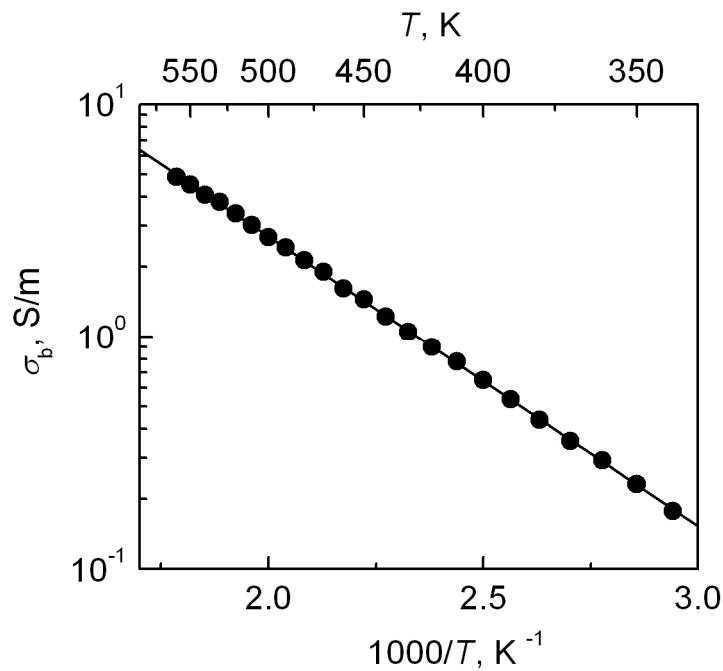


3.5.30 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos realiosios kopmpleksinio laidžio dalies priklausau nuo dažnio.



3.5.31 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos realiosios laidžio dalies dispersijų kitimas keičiant bandinio temperatūrą. 1 – 600 K; 2 – 500 K; 3 – 400 K; 4 – 300 K.

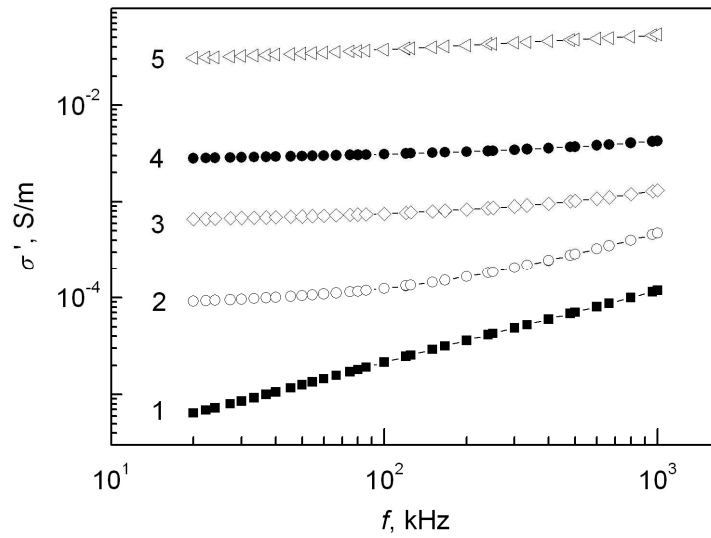
Kristalitinio šio LLTO junginio keramikos laidžio priklausą nuo atvirkštinės temperatūros yra pavaizduota 3.5.32 pav.



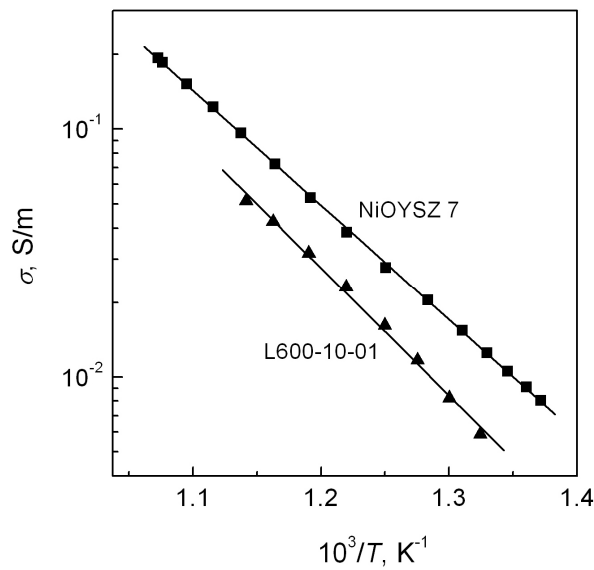
3.5.32 pav. Kristalitinio $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos laidžio priklausą nuo atvirkštinės temperatūros.

Kristalitinio LLTO ($x = 0,11$) laidžio temperatūrinis kitimas aprašomas Arenijaus dėsniu ir jo aktyvacijos energija yra 0,25 eV.

Tipiškos YSZ sluoksnių dažninės priklausos yra pavaizduotos 3.5.33 pav. Relaksaciniai procesai šiuose sluoksniuose yra susiję su deguonies vakansijų pernaša, panašiai kaip ir YSZ keramikų kristalituose [132]. YSZ sluoksnių, suformuotų ant skirtingų padėklų (lydinio 600 ir Ni-cermeto), joninio laidžio priklausos nuo atvirkštinės temperatūros yra pavaizduotos 3.5.34 pav., o visų tirtų YSZ sluoksnių laidis ir jo aktyvacijos energija yra pateikti 3.5.7 lentelėje.



3.5.33 pav. L600-5-2 bandinio laidžio realiosios dalies priklausos nuo elektrinio lauko dažnio esant skirtingoms temperatūroms. 1 – 375 K; 2 – 515 K; 3 – 615 K; 4 – 697 K; 5 – 902 K.

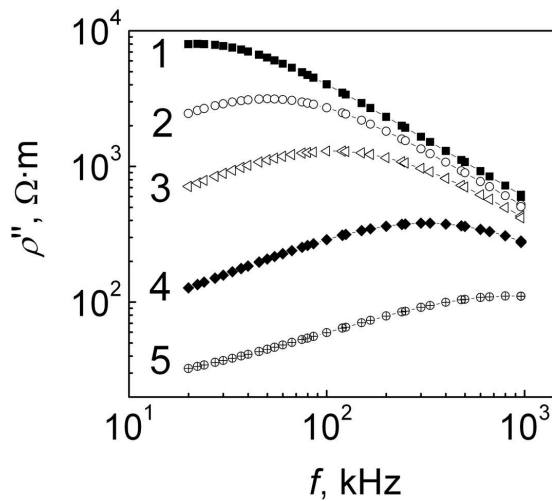


3.5.34 pav. Charakteringos YSZ sluoksnių ant alloy-600 ir Ni-cermeto padėklo joninio laidžio temperatūrinės priklausos.

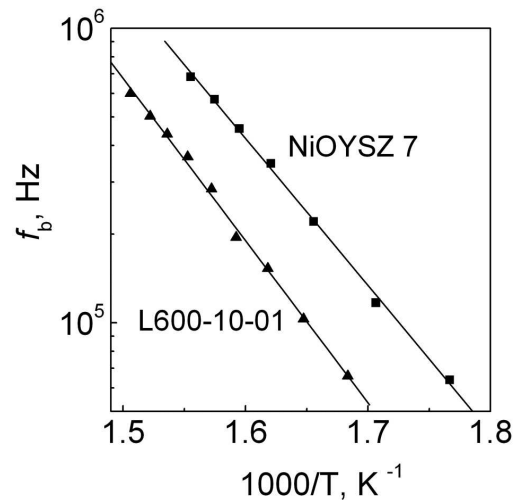
3.5.7 lentelė. YSZ sluoksnių laidis, išmatuotas esant 800 K temperatūrai, ir jo aktyvacijos energija.

Bandinys	σ , S/m	ΔE , eV
L600-2-2	0,002	1,04
L600-3-2	0,01	0,6
L600-4-2	0,003	0,85
L600-5-2	0,02	0,64
L600-08-01	0,012	0,91
L600-10-01	0,02	1,1
L600-12-02	0,02	0,78
NiOYSZ 4	0,02	0,96
NiOYSZ 6	0,04	0,92
NiOYSZ 7	0,03	0,92

L600-5-2 sluoksnio menamosios kompleksinės varžos priklausos nuo dažnio skirtingose temperatūrose yra pavaizduotos 3.5.35 pav.



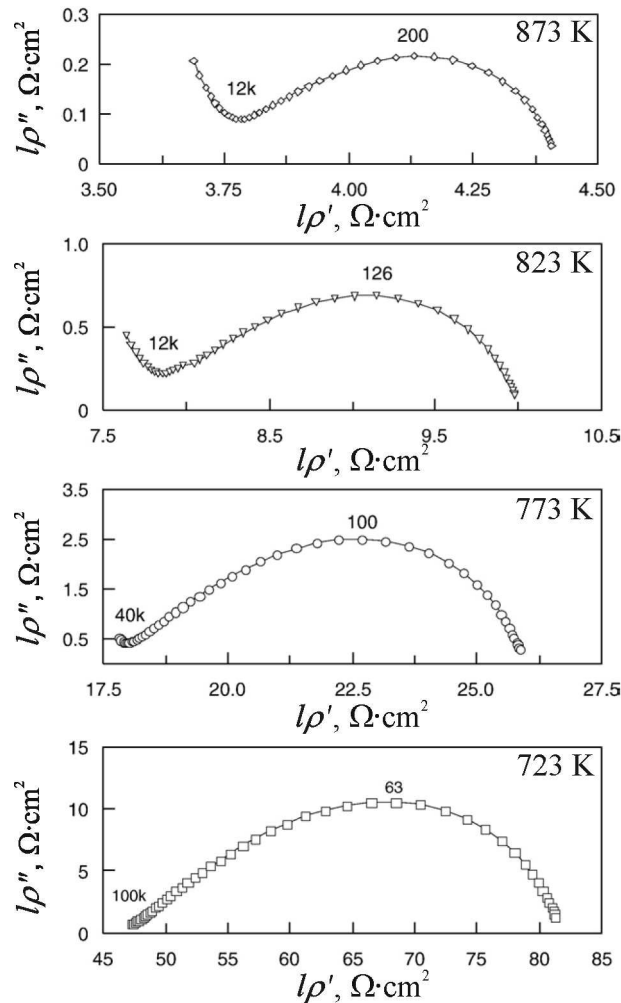
3.5.35 pav. L600-5-2 sluoksnio menamosios kompleksinės varžos priklausos nuo elektrinio lauko dažnio esant skirtingoms temperatūroms. 1 – 495 K; 2 – 535 K; 3 – 575 K; 4 – 634 K; 5 – 697 K.



3.5.36 pav. YSZ sluoksnių ant alloy-600 (L600-10-01) ir Ni-cermeto (NiOYSZ 7) $V_0^{\bullet\bullet}$ relaksacinio dažnio temperatūrinės priklausos.

Iš $\rho''(f)$ prieklausų maksimumų buvo nustatyti $V_O^{\bullet\bullet}$ relaksaciniai dažniai sluoksniuose f_b . f_b keičiant temperatūrą kinta pagal Arenijaus dėsnį (3.5.36 pav.), o šių dažnių aktyvacijos energijos kiekviename sluoksnyje sutampa su $V_O^{\bullet\bullet}$ laidžių aktyvacijos energijomis. Šis eksperimentinis faktas rodo, kad temperatūrinį laidžio kitimą YSZ sluoksniuose lemia $V_O^{\bullet\bullet}$ krūvininkų judrio temperatūrinis kitimas, o judriųjų $V_O^{\bullet\bullet}$ kiekis nekinta.

SOFC anodo poliarizacinę varžą lemia keli procesai: tai elektroninis, joninis elektrodo laidžiai ir vandenilio dujų redukcijos reakcijos greitis. Dėl šios priežasties kompleksinėje $Z''(Z')$ plokštumoje nėra gaunamas pusapskritimis. 3.5.37 pav. yra pavaizduota laboratorinės SOFC gardelės kompleksinė varža, išmatuota esant skirtingoms temperatūroms 10^{-1} - 10^5 Hz dažnių elektriniuose laukuose. Šios gardelės anodų Ni/CGO tūrių santykis buvo 60/40, o vidutiniai kristalitų dydžiai siekė 16 nm.



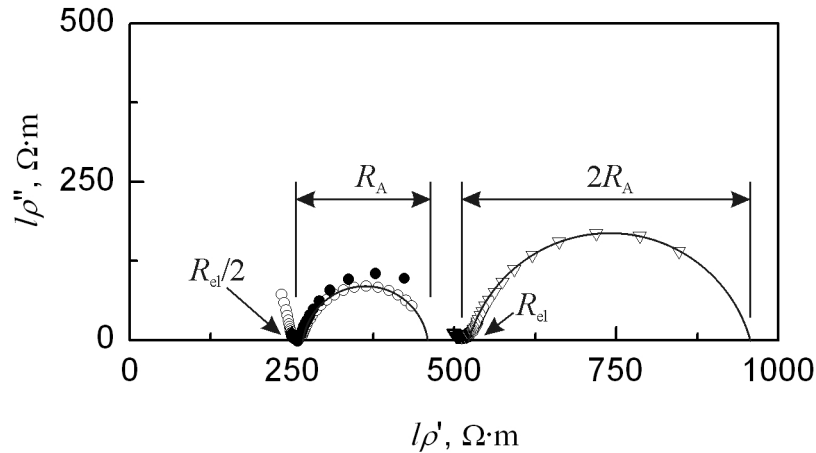
3.5.37 pav. Tipiški anodo/CGO/anodo gardelės kompleksinės varžos spektrai 723-873 K temperatūrų intervale. Skaičiai virš eksperimentinių taškų žymi elektrinio lauko dažnį Hz.

Čia yra vaizduojama ne savitoji kompleksinė varža, o paviršiaus savitoji varža ($l\tilde{\rho} = \tilde{Z}S$). Toks rezultatų pateikimas yra logiškas, nes praktiniam naudojimui pagaminto SOFC efektyvumą būtent ir lemia paviršiaus savitoji varža.

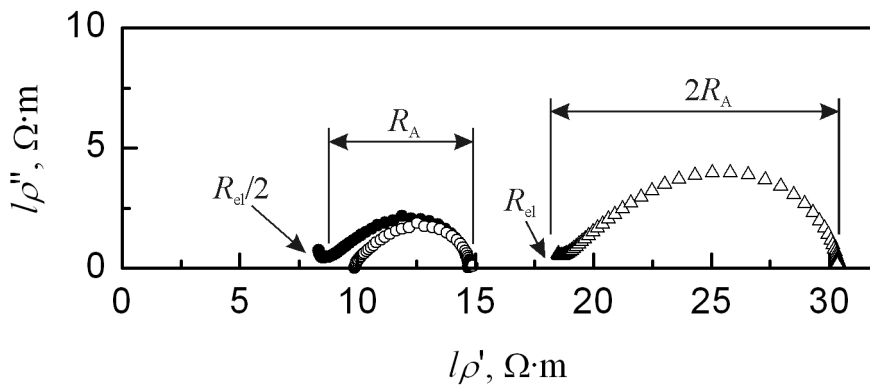
Visų tirtų SOFC varžos kompleksinėje plokštumoje tirtame temperatūrų ir elektrinių laukų dažnių diapazone yra stebima arka, susijusi su elektrodų poliarizacija, o aukštuosiuose dažniuose yra išmatuojama kitos arkos pradžia, susijusi su joniniu kietojo elektrolito padėklo laidžiu, nes jo varža nepriklausė nuo bandinio, o priklausė nuo padėklo kietojo elektrolito medžiagos. Išmatuotas CGO joninis laidis esant 873 K temperatūrai yra 5,3 S/m ir

neblogai sutampa su literatūroje pateikiama $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ laidžio verte – 3,5 S/m [88].

3.5.38 pav. ir 3.5.39 pav. yra pavaizduotos simetrinių SOFC gardelių kompleksinės varžos, išmatuotos dviejų ir trijų elektrodų metodais.



3.5.38 pav. Ni-CGO/YSZ/Ni-CGO gardelės, išmatuotos dviejų elektrodų (∇) ir trijų elektrodų (\circ ir \bullet) metodais esant 723 K temperatūrai, kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo realiosios dalies. R_A – anodo poliarizacinė varža, R_{el} – elektrolito varža.

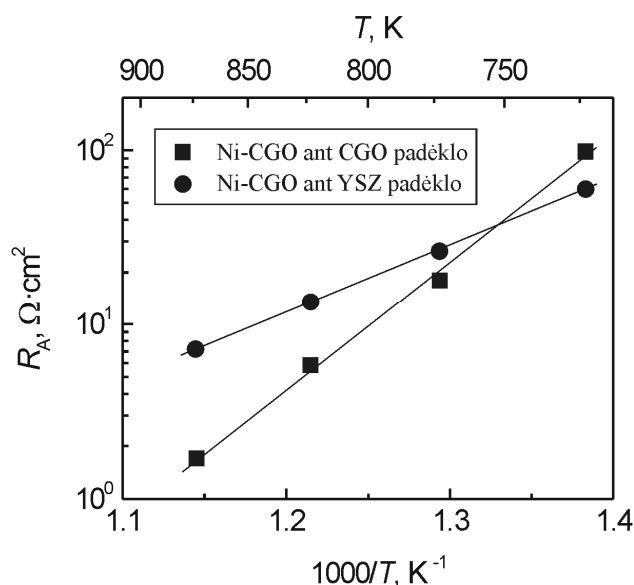


3.5.39 pav. Ni-CGO/CGO/Ni-CGO gardelės, išmatuotos dviejų elektrodų (Δ) ir trijų elektrodų (\circ ir \bullet) metodais esant 823 K temperatūrai, kompleksinės varžos menamosios dalies priklausos nuo realiosios dalies. R_A – anodo poliarizacinė varža, R_{el} – elektrolito varža.

Šiuo atveju abejose storo YSZ (3.5.38 pav.) arba CGO (3.5.39 pav.) padėklo pusėse buvo suformuoti 60/40 vol.% Ni-CGO sluoksniai ir išmatuoti vandenilio atmosferoje. Korektiški rezultatai, matuojant trijų elektrodų metodu,

gaunami atraminio elektrodo padėtį parinkus taip, kad atstumas nuo jo iki darbinio elektrodo būtų daugiau nei tris kartus didesnis už elektrolito storį [161]. Atraminio elektrodo padėties įtaka SOFC elektrinių savybių matavimams buvo tirta keliuose darbuose [178, 189]. Iš grafikų matyti, kad abu SOFC gardelės anodai yra praktiškai vienodi – jų poliarizacinės varžos, grafikuose žymimos R_A , skiriasi labai nežymiai. Dviejų elektrodo metodą yra išmatuojama suminė abiejų simetrinės gardelės anodų poliarizacinė varža ir grafikuose yra pažymėta $2R_A$. Elektrolito joninė varža yra pažymėta R_{el} .

Temperatūrinės anodų, užpurkštų ant YSZ ir CGO padėklų, poliarizacinės varžos priklausos yra parodytos 3.5.40 pav. 60/40 vol.% Ni-CGO, suformuoto ant YSZ padėklo, poliarizacinės varžos aktyvacijos energija yra 0,77 eV, o suformuoto ant CGO padėklo – 1,45 eV.



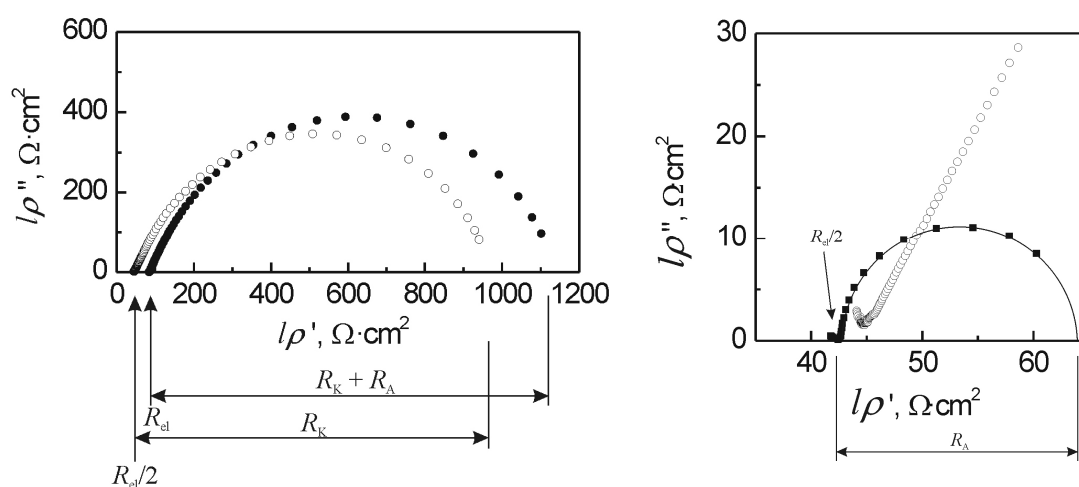
3.5.40 pav. 60/40 vol.% Ni-CGO anodų ant skirtingų padėklų poliarizacinės varžos priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

Nesimetrinėje SOFC gardelėje Ni-CGO/YSZ/Pt anodo pusėje esant vandenilio ir azoto dujų mišiniui, o katodo pusėje – orui, yra išmatuojama elektrovaros jėga, kurią galima išreikšti Nernsto sąryšiu:

$$\xi = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{oro}}{p_{kuro}}, \quad (3.5.1)$$

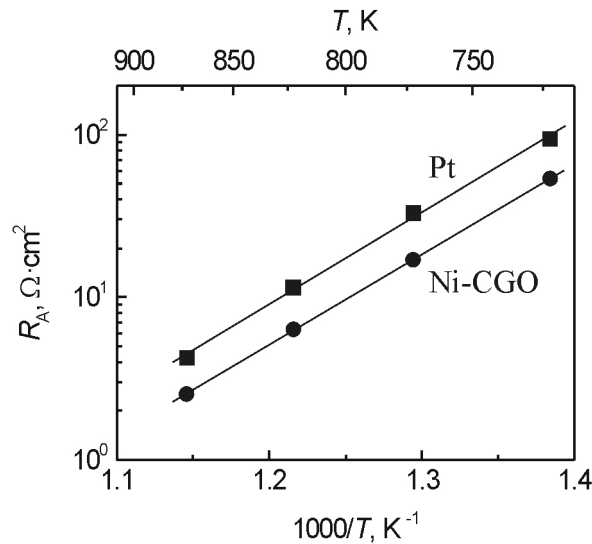
čia: R yra universalioji dujų būvio konstanta, F – Faradėjaus skaičius, $p_{\text{oro}} = 20 \text{ kPa}$ – ore esančio deguonies dalinis slėgis, p_{kuro} – kuro dujų mišinyje esantis dalinis deguonies dujų slėgis. Išmatuota Ni-CGO/YSZ/Pt gardelės elektrovaros jėga esant 523 K temperatūrai buvo 0,77 V, esant 873 K – 1,22 V ir keičiant temperatūrą kito tiesiškai.

Ni-CGO/YSZ/Pt gardelės suminę varžą lemia didelė Pt elektrodo poliarizacinė varža, 3.5.41 pav. žymima R_K . Matuojant SOFC gardelės kompleksinę varžą trijų elektrodų metodu galima atskirti Ni-CGO anodo poliarizacinę varžą R_A .



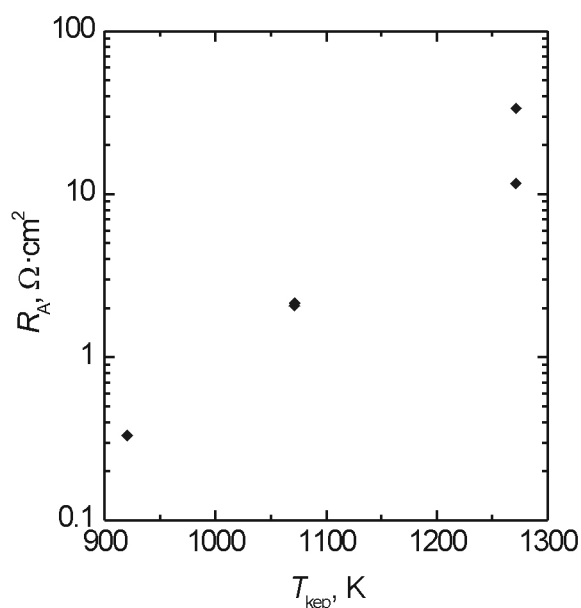
3.5.41 pav. Ni-CGO/YSZ/Pt gardelės, išmatuotos dviejų elektrodų (●) ir trijų elektrodų (○ ir ■) metodais esant 823 K temperatūrai, kompleksinės paviršiaus varžos menamosios dalies priklausos nuo realiosios dalies. R_A – Ni-CGO anodo poliarizacinė varža, R_K – Pt katodo poliarizacinė varža, R_{el} – elektrolito varža.

3.5.42 pav. yra palygintos Pt ir Ni-CGO elektrodų poliarizacinės varžos, išmatuotos esant skirtingoms temperatūroms. Tiek Ni-CGO, tiek ir Pt elektrodai buvo išmatuoti vandenilio atmosferoje pagaminus simetrinę gardelę ant storo CGO padėklo.



3.5.42 pav. 60/40 vol.% Ni-CGO ir Pt ant CGO padėklų poliarizacinės varžos priklausos nuo atvirkštinės temperatūros.

Ni-CGO anodų poliarizacinė varža priklauso nuo jų atkaitinimo temperatūros. Purškimo pirolizės metodu yra gaunami amorfiniai sluoksniai, kurie buvo kristalizuojami 10 valandų esant skirtingoms temperatūroms – nuo 923 K iki 1273 K. Didinant anodo kepinimo temperatūrą yra gaunami didesni kristalitai. Jų vidutiniai dydžiai buvo gauti nuo 5 nm (923 K) iki 53 nm (1273 K). 3.5.43 pav. yra pavaizduota poliarizacinės varžos priklausos nuo kepinimo temperatūros, kuri yra proporcinga kristalitų dydžiams. Iš grafiko matyti, kad didėjant kristalitų dydžiams didėja ir poliarizacinė anodo varža. Šį eksperimentinį faktą galima paaiškinti tuo, kad didėjant kristalitams mažėja anodinės reakcijos paviršiaus plotas.



3.5.43 pav. Ni-CGO anodų, suformuotų ant CGO padėklo, poliarizacinės varžos (išmatuotos esant 823 K) priklausos nuo kepinimo temperatūros T_{kep} .

3.6. Cheminės sudėties ir elektrinių savybių sąsajos Li^+ laidžiuosiuose elektrolituose

$Li_{1+x}Sc_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ keramikų kristalitinis ir bendrasis joniniai laidžiai didėja didinant stechiometrijos parametą x nuo 0,1 iki 0,3, o kristalitinio laidžio aktyvacijos energija mažėja. Šių junginių elektriniai parametrai yra pateikti 3.6.1 lentelėje.

3.6.1 lentelė. $Li_{1+x}Sc_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ junginių kristalitinis laidis (σ_b) esant 300 K temperatūrai, kristalitinio laidžio aktyvacijos energija (ΔE_b), bendrasis joninis laidis (σ_{tot}) esant 600 K temperatūrai ir bendrojo laidžio aktyvacijos energija (ΔE_{tot}).

x	σ_b , S/m	ΔE_b , eV	σ_{tot} , S/m	ΔE_{tot} , eV
0,1	0,00149	0,30	0,00328	0,30
0,2	0,00184	0,29	0,0117	0,49
0,3	0,00338	0,28	0,0454	0,41

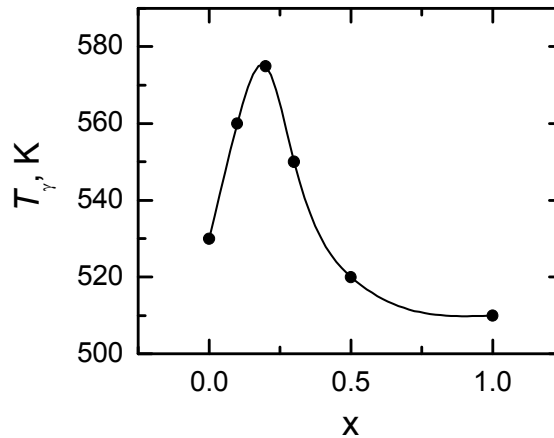
Iš 3.5.8, 3.5.9 ir 3.5.12 pav. matome, kad $Li_{1+x}Zr_{2-2x}Al_xTi_x(PO_4)_3$ ir $Li_{1+x}Ge_{2-2x}Al_xTi_x(PO_4)_3$ sistemose didžiausiu joniniu laidžiu pasižymi

keramikos, kurių $x = 0,3$. Šių junginių elektriniai parametrai yra apibendrinti 3.6.2 lentelėje.

3.6.2 lentelė. $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ superjoninių keramikų kristalitinio laidis (σ_b) esant 300 K temperatūrai, kristalitinio laidžio aktyvacijos energija (ΔE_b), bendrasis joninis laidis (σ_{tot}) esant 600 K temperatūrai ir bendrojo laidžio aktyvacijos energija (ΔE_{tot}).

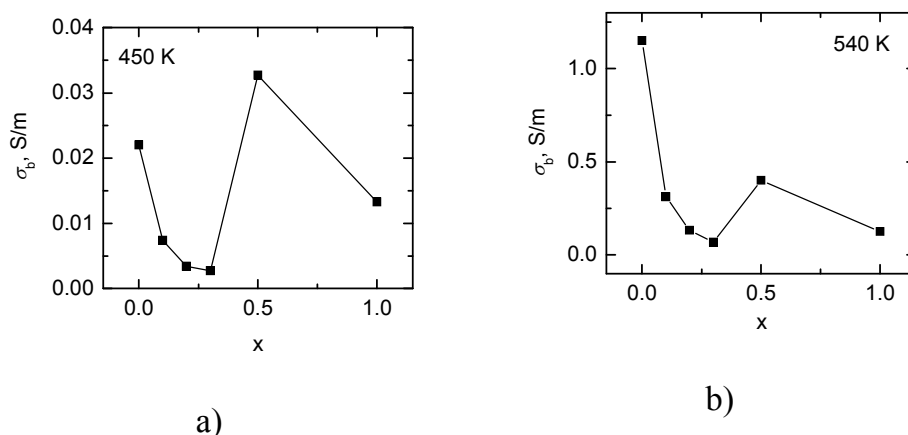
Junginys	σ_b , S/m	ΔE_b , eV	σ_{tot} , S/m	ΔE_{tot} , eV
$\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	0,32	0,157	0,62
$\text{Li}_{1,2}\text{Ge}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,32	0,113	0,73
$\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	$7,49 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,317	0,51
$\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,0537	0,30
$\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,26	0,456	0,41
$\text{Li}_{1,3}\text{Zr}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	0,22	0,635	0,40

$\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia $x = 0-2$) SJ temperatūra, kuriai esant vyksta fazinis virsmas į superjoninę γ fazę (T_γ), priklauso nuo stechiometrijos faktoriaus x ir turi maksimumą, kai $x = 0,2$, be to T_γ yra žemiausia, kai $x = 1$ (3.6.1 pav.).

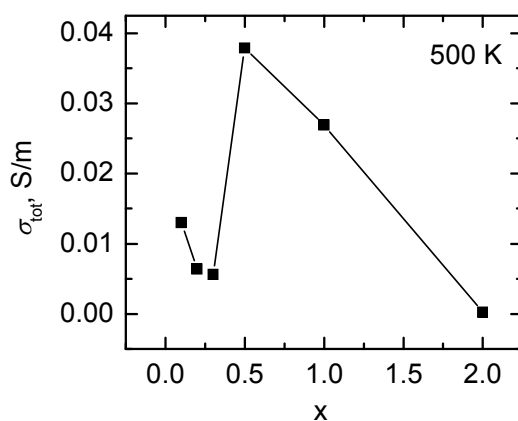


5.6.1 pav. Fazinio virsmo į γ fazę $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ junginiuose priklausos nuo stechiometrijos parametro. Linija – patogesniam stebėjimui.

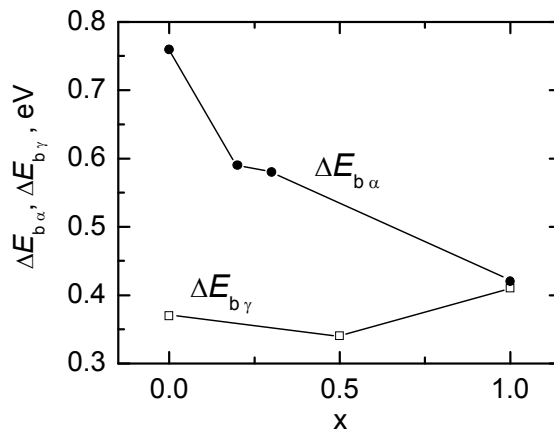
Aukštatemperatūroje γ fazėje didžiausiu kristaliniu joniniu laidžiu pasižymi $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, tačiau kai temperatūra yra žemesnė, tiek kristalinitis, tiek bendrasis joniniai laidžiai yra didžiausi keramikos su $x = 0,5$. Šių laidžių priklausos nuo stochiometrijos faktoriaus yra pavaizduotos 3.6.2 ir 3.6.3 pav. Tokias joninių laidžių priklausas nuo x $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ junginiuose galima paaikškinti dar ir tuo, kad α fazėje kristalinitinio laidžio aktyvacijos energija ($\Delta E_{b\alpha}$) didėjant x mažėja, o γ fazėje kristalinitinio laidžio aktyvacijos energija ($\Delta E_{b\gamma}$) praktiškai nekinta (5.6.4 pav.).



3.6.2 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia: $x = 0-1$) keramikų kristalinitinio laidžio priklausos nuo stochiometrijos faktoriaus x α fazėje (esant 450 K temperatūrai) (a) ir superjoninėje γ fazėje (540 K) (b).



3.6.3 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia: $x = 0,1-2$) keramikų bendrojo laidžio priklausos nuo stochiometrijos faktoriaus x esant 500 K temperatūrai.



5.6.4 pav. $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (čia: $x = 0-1$) keramikų kristalitinio laidžio aktyvacijos energijų α ir γ fazėse priklausos nuo stechiometrijos faktoriaus x .

Kristalitinis $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidis praktiškai nepriklauso nuo keramikos kepinimo trukmės. Reiktų tikėtis, kad ilginant keramikų kepinimo trukmę tarpkristalitinis, o kartu ir bendrasis, jos laidis turėtų didėti dėl to, kad kepinant keramikas jų kristalitai auga, o kristalitinių terpių tūris keramikoje mažėja. 2 valandas kepintų $\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,7}\text{B}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ keramikų bendrasis laidis padidėja palyginus su 1 valandą kepintų keramikų laidžiu, tačiau sintezavus keramikas 3 valandas laidis sumažėja. Ilgėjant NASICON tipo ličio superjoninių keramikų kepinimo trukmei mažesnis bendrasis jų joninis laidis buvo parodytas darbe [30]. Šis netikėtas rezultatas paaiškinamas porų formavimusi. Darbe [83] taip pat teigiama, kad ilgėjant YSZ keramikos kepinimo trukmei jos tankis sumažėja dėl atsirandančių porų ir įtrūkimų.

$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ junginyje 0,1 Sc^{3+} pakeitus keturvalenčiu Zr^{4+} katijonu yra išmatuojama tik viena joninio laidžio anomalija, susijusi su faziniu virsmu medžiagoje, t.y. yra stebimas kristalitinio laidžio aktyvacijos energijos kitimas, o žymaus laidžio padidėjimo, būdingo $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ nėra (3.5.3 pav.). 0,2 Sc^{3+} šiame junginyje pakeitus Zr^{4+} tirtame temperatūrų intervale nėra stebimi faziniai virsmai. $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ junginių elektriniai parametrai yra apibendrinti 3.6.3 lentelėje.

3.6.3 lentelė. $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų σ_{tot} , σ_{b} ir jų aktyvacijos energijos skirtingose temperatūrose.

Junginys	σ_{tot} , S/m $T = 550$ K	ΔE_{tot} , eV	σ_{b} , S/m	ΔE_{b} , eV
			$T = 350$ K	$T = 340$ K
			$T = 520$ K	$T = 520$ K
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	2,08	0,40	$1,45 \cdot 10^{-2}$	0,46
			1,75	0,37
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	1,72	0,42	$9,04 \cdot 10^{-3}$	0,51
			1,41	0,34
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	0,62	0,42	$6,04 \cdot 10^{-3}$	0,42
			1,44	
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	1,88	0,43	$2,00 \cdot 10^{-2}$	0,40
			0,524	

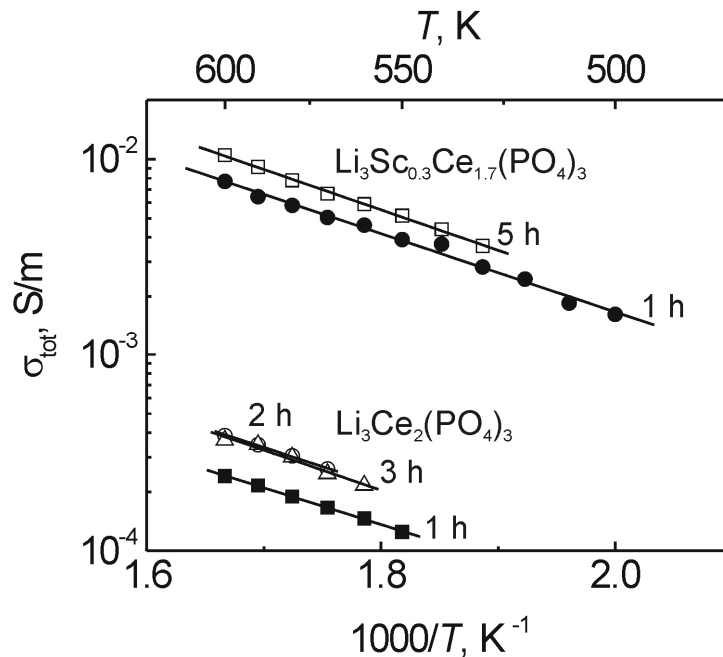
$\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ ir $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų elektriniai parametrai yra pateikti 3.6.4 lentelėje.

3.6.4 lentelė. $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$, $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$ ir $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų, kepintų skirtingą laiko trukmę (t_s), bendrieji laidžiai ir šių laidžių aktyvacijos energijos kai $T = 600$ K.

t_s (h)	$\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$		$\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$		$\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	
	σ_{tot} , S/m	ΔE_{tot} , eV	σ_{tot} , S/m	ΔE_{tot} , eV	σ_{tot} , S/m	ΔE_{tot} , eV
1	$2,61 \cdot 10^{-3}$	0,54	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,37	$7,7 \cdot 10^{-3}$	0,4
2	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,56	$3,87 \cdot 10^{-4}$	0,39		
3	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,53	$3,66 \cdot 10^{-4}$	0,41		
5					$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,41

Netikėtai didelį $\text{Li}_{1/3}\text{Ce}_{2/3}\text{PO}_4$ keramikos laidį galima paaiškinti tuo, kad joje buvo aptikta vandens, dėl kurio keramikoje gali atsirasti protoninis laidumas. $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ (šis cheminės formulės užrašymas analogiškas $\text{LiCe}_{2/3}\text{PO}_4$) ir $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų bendrojo laidžio priklausos nuo

atvirkštinės temperatūros yra pavaizduotos 5.6.5 pav. Kaip yra matyti iš pateikto grafiko, joninio laidžio vertės priklauso nuo keramikų kepinimo trukmės – ilgėjant kepinimo trukmei bendrasis keramikos laidis padidėja, tačiau nedidelis cerio katijonų pakeitimas skandžio katijonais sąlygoja žymiai didesnę šio laidžio padidėjimą. Be to, 2 ir 3 h kepintų $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikų laidžiai yra vienodi.



5.6.5 pav. $\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{Li}_3\text{Sc}_{0.3}\text{Ce}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ keramikų bendrųjų laidžių temperatūrinės priklausos. Šalia eksperimentinių taškų yra pažymėta keramikos kepinimo trukmė.

3.7. Li^+ laidžiųjų keramikų ir $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ storųjų sluoksnių dielektrinės savybės

Joninių ir superjoninių kristalų poliarizacija elektriniame lauke apibrėžiama jonų migracija, jų šiluminiais virpesiais bei elektroninių orbitų deformacija. Kiekvienam poliarizacijos procesui apibūdinti yra atitinkamos poliarizacijos rūšys. Jonų migracija kristaluose sukelia migracinę poliarizaciją, jonų virpesiai sąlygoja joninės („tampriosios“) poliarizacijos dydį, o elektroninių orbitų deformacija elektriniame lauke charakterizuoja elektroninę poliarizaciją. Taigi viso joninio kristalo poliarizaciją galima išreikšti visų poliarizacijų suma:

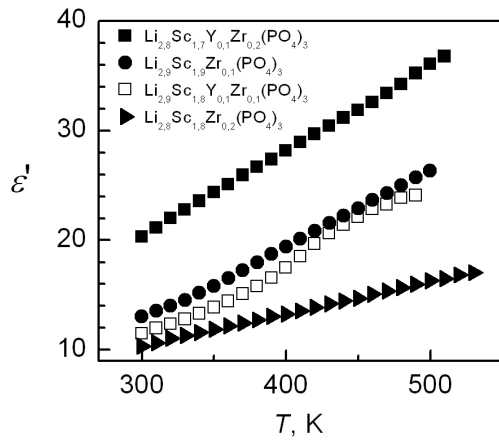
$$P = P_m + P_j + P_e. \quad (3.7.1)$$

Kadangi poliarizaciją galime išreikšti per elektrinio lauko stiprį $P = \varepsilon_0(\varepsilon' - 1)E$, tai (3.7.1) lygtį perrašome taip:

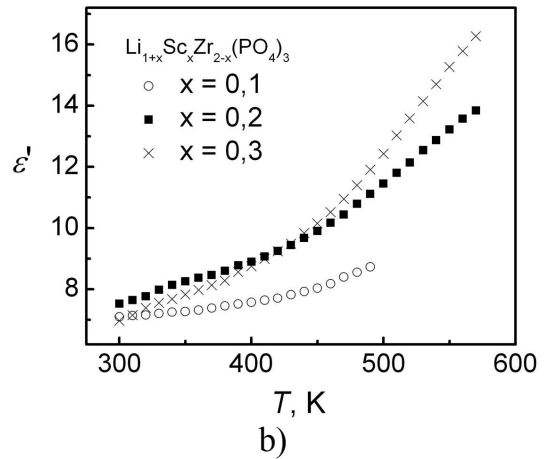
$$P = \left[\left(\varepsilon_m' - 1 \right) + \left(\varepsilon_j' - 1 \right) + \left(\varepsilon_\infty' - 1 \right) \right] \varepsilon_0 E, \quad (3.7.2)$$

čia: ε_j' – santykinė joninės kristalų poliarizacijos sąlygota dielektrinė skvarba, ε_∞' – santykinė elektroninės poliarizacijos sąlygota dielektrinė skvarba ir ε_m' – santykinė dielektrinė skvarba, kurios vertę apibrėžia migracinės poliarizacijos dydis [1].

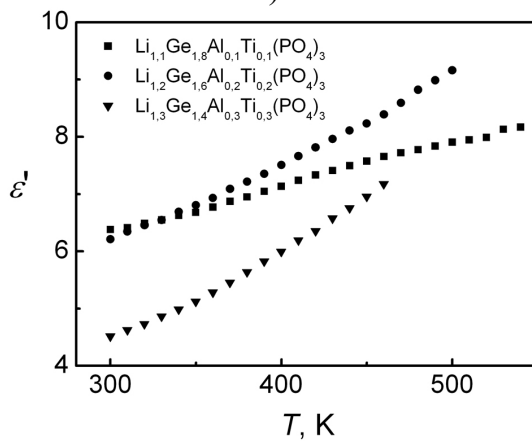
Ličio laidžiųjų keramikų santykinė dielektrinė skvarba ε' buvo išmatuota 1 GHz dažnio elektriniame lauke. Šis dažnis yra daug didesnis už Maksvelo relaksacijos dažnį $f_M = \sigma_b / 2\pi\varepsilon_0\varepsilon'$ (čia $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m yra elektrinė konstanta). ε' priklausos nuo temperatūros kai $\text{tg}\delta < 1$ yra pavaizduotos 3.7.1 a, b, c, d, e, f pav. 3.7.1 lentelėje yra pateikti 1 h sintezuotų keramikų ε' matavimo duomenys esant 300 K temperatūrai.



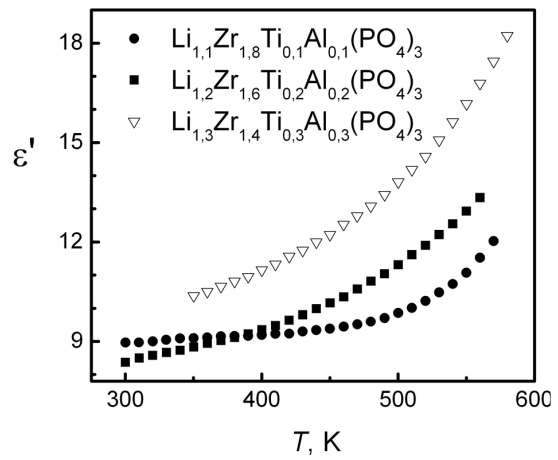
a)



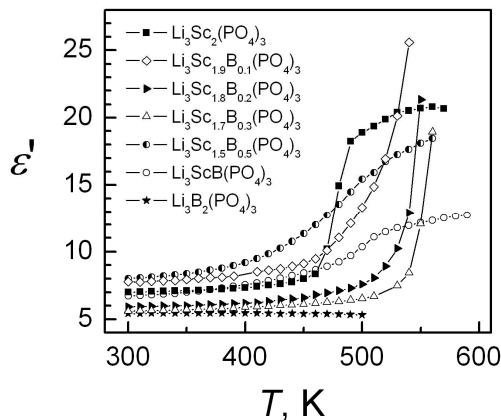
b)



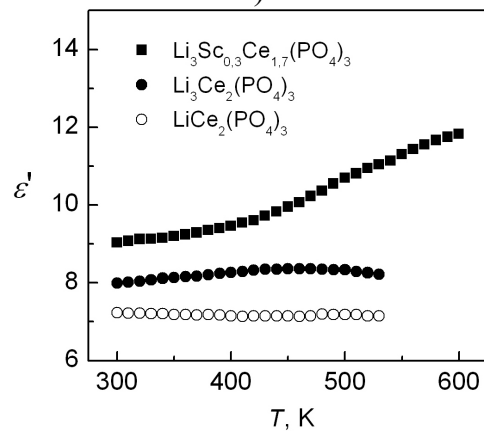
c)



d)



e)



f)

3.7.1 pav. $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ (a), $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (b), $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (c), $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (d), $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (e) ir $\text{Li}_{3-\delta}\text{Sc}_x\text{Ce}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (f) superjoninių keramikų dielektrinės skvarbos realiosios dalies, išmatuotos 1 GHz dažnio elektriniame lauke, priklausos nuo temperatūros.

3.7.1 lentelė. NASICON tipo ličio laidžiųjų superjoninių keramikų kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios dalies vertės, išmatuotos 1 GHz dažnio elektriniame lauke esant 300 K temperatūrai.

Keramika	ϵ'
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	13
$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	11,5
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	10,3
$\text{Li}_{2,8}\text{Sc}_{1,7}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	20,3
$\text{Li}_{1,1}\text{Sc}_{0,1}\text{Zr}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$	7,1
$\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$	7,5
$\text{Li}_{1,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	7,0
$\text{Li}_{1,1}\text{Ge}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	6,4
$\text{Li}_{1,2}\text{Ge}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	6,2
$\text{Li}_{1,3}\text{Ge}_{1,4}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	4,5
$\text{Li}_{1,1}\text{Zr}_{1,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	9,0
$\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	8,4
$\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	8,3
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	7,0
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,9}\text{B}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$	7,8
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{B}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	5,9
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,7}\text{B}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	5,6
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{B}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	8,0
$\text{Li}_3\text{ScB}(\text{PO}_4)$	6,7
$\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$	5,4
$\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$	8,0
$\text{LiCe}_2(\text{PO}_4)_3$	7,2
$\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	9,0

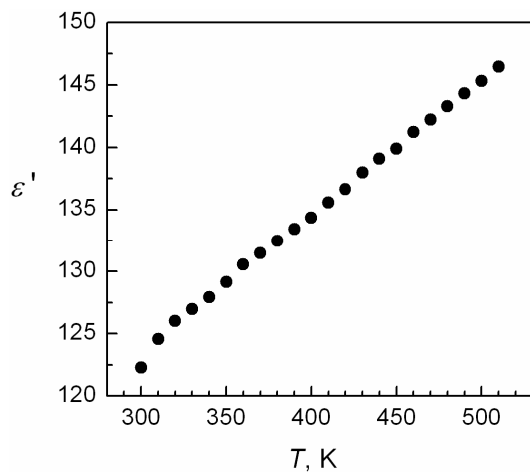
Keramikų dielektrinės skvarbos tyrimo duomenys parodė, kad kristalitų ϵ' praktiškai nepriklauso nuo keramikos kepinimo trukmės, o priklauso nuo junginių stochiometrijos faktorių x ir y. Dielektrinės skvarbos didėjimą keliant

temperatūrą lemia Li^+ jonų migracijos ir „tampriosios“ joninės poliarizacijų indėliai.

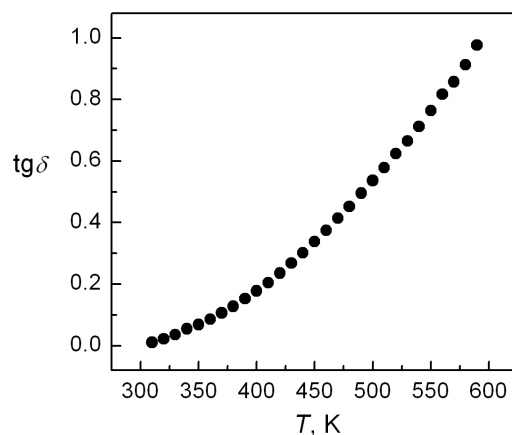
$\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ keramikų dielektrinė skvarba priklauso nuo stochiometrijos faktoriaus x . Kai $x < 0,5$ ties fazinio virsmo temperatūra yra matomas ženklus dielektrinės skvarbos didėjimas, o junginiams, kurių $x = 0,5$ ir 1 šis kitimas nėra toks didelis. $\text{Li}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ junginio dielektrinė skvarba matuojamajame temperatūrų intervale praktiškai nepriklauso nuo temperatūros.

$\text{Li}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ir $\text{LiCe}_2(\text{PO}_4)_3$ keramikų dielektrinė skvarba taip pat praktiškai nepriklauso nuo temperatūros, kai tuo tarpu žymiai didesniu joniniu laidžiu pasižymintioje $\text{Li}_3\text{Sc}_{0,3}\text{Ce}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ keramikoje ϵ' didėja kylant temperatūrai.

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos dielektrinės skvarbos ir $\text{tg}\delta$, išmatuotų esant 1 GHz elektrinio lauko dažniui, priklausos nuo temperatūros yra pavaizduotos atitinkamai 3.7.2 ir 3.7.3 pav..



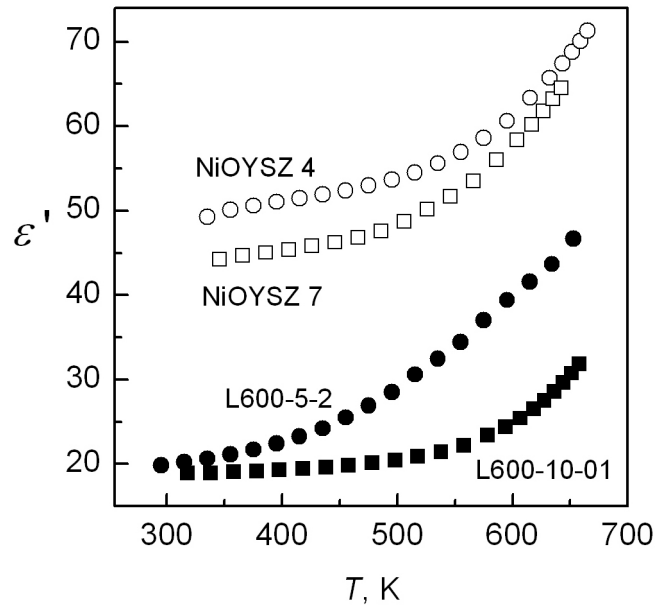
3.7.2 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos dielektrinės skvarbos priklausa nuo temperatūros, kai $f = 1$ GHz.



3.7.3 pav. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,11$) keramikos nuostolių kampo tangento priklausa nuo temperatūros, kai $f = 1$ GHz.

Išskirtinai didelės LLTO keramikos ϵ' vertės, palyginus su kitais Li^+ SJ, gali būti sąlygotos be migracinės poliarizacijos ženkliai tampriosios joninės poliarizacijos indėliu į dielektrinę skvarbą. Beje, ši prielaida yra tikrintina.

YSZ sluoksnių dielektrinės skvarbos realioji dalis didėjant temperatūrai didėja. Kai kurių bandinių dielektrinių skvarbų priklausos nuo temperatūros, išmatuotos 1 MHz elektriniame lauke, yra pateiktos 3.7.4 pav.



3.7.4 pav. NiOYSZ 4, NiOYSZ 7, L600-5-2 ir L600-10-01 bandinių dielektrinės skvarbos priklausos nuo temperatūros.

YSZ sluoksnių dielektrinę skvarbą iš esmės lemia padėklo pasirinkimas, o jos didėjimas keliant temperatūrą gali būti paaiškinamas tuo, kad didėja tampriosios joninės ir deguonies vakansijų migracinės poliarizacijos indėliai į bendrą dielektrinę skvarbą.

Išvados

NASICON ir LLTO tipo ličio superajoninės medžiagos buvo pagamintos kietųjų fazių reakcijų metodu ir kepintos jų keramikos. ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 sluoksniai buvo pagaminti magnetroninio dulkinimo metodu parenkant skirtingas sąlygas, o amorfiniai NiO-CGO sluoksniai buvo suformuoti purškimo pirolizės metodu ir vėliau kristalizuojami bei NiO redukuojamas iki metalinio Ni. Tyrimams buvo naudoti įvairūs metodai – Rentgeno spindulių difrakcija, XPS, temperatūrinė analizė, SEM, kompleksinės varžos spektroskopija. Apibendrinant visus tyrimus buvo padarytos tokios išvados:

1. $LiCe_{2/3}PO_4$ keramiką paveikus elektriniu lauku naudojantis XPS buvo parodyta, kad ši medžiaga yra Li^+ jonų laidininkas. Jo joninis laidis, išmatuotas kompleksinės varžos spektroskopijos metodu, esant 600 K temperatūrai siekia $2,4 \cdot 10^{-4}$ S/m, o $Li_3Sc_{0,3}Ce_{1,7}(PO_4)_3$ joninis laidis yra $7,7 \cdot 10^{-3}$ S/m.
2. $Li_3Sc_{2-x}B_x(PO_4)_3$ junginiuose kai $x = 1$ fazinio virsmo į superjoninę γ fazę temperatūra $T_\gamma = 510$ K, o sistemoje $Li_{3-x}Sc_{2-x-y}Y_yZr_x(PO_4)_3$ kai $x = 0,2$ tirtame temperatūrų intervale faziniai virsmai nevyksta.
3. Tirtose ličio superjonikų keramikose yra stebimos trys relaksacinės elektrinių parametrų dispersijos, susijusios su jonine pernaša kristalituose, tarpkristalitinėse terpėse ir elektrodas–SJ sandūrose.
4. $Li_{1+x}Sc_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Zr_{2-2x}Al_xTi_x(PO_4)_3$ ir $Li_{1+x}Ge_{2-2x}Al_xTi_x(PO_4)_3$ (čia $x = 0,1, 0,2, 0,3$) sistemose didinant stechiometrijos faktorių x kristalitinis laidis didėja, o šio laidžio aktyvacijos energija mažėja. Didžiausiu joniniu laidžiu 300 K temperatūroje pasižymėjo $Li_{1,3}Ge_{1,4}Al_{0,3}Ti_{0,3}(PO_4)_3$ keramika (jos $\sigma_b = 7,49 \cdot 10^{-3}$ S/m, $\Delta E_b = 0,25$ eV).
5. ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 sluoksnuose buvo aptikta elektrinių parametrų dispersija, susijusi su deguonies vakansijų pernaša. Magnetroninio dulkinimo metodu suformuotų YSZ storųjų sluoksnių SOFC deguonies membranų joninis laidis ir šio laidžio aktyvacijos energija priklauso nuo jų paruošimo technologinių sąlygų.

6. Ni-CGO nanokristaliniai sluoksniai yra perspektyvūs SOFC anodams gaminti dėl mažesnės poliarizacinės varžos, negu Pt elektrodai. Didinant NiO-CGO sluoksnių atkaitinimo temperatūrą didėja kristalitai. Mažiausia poliarizacine varža pasižymėjo Ni-CGO sluoksniai, kurių vidutiniai kristalitų dydžiai buvo 5 nm.

7. Li^+ superjoninių keramikų ir YSZ storųjų sluoksnių dielektrinė skvarba keliant temperatūrą didėja ir dielektrinių skvarbų vertės priklauso nuo medžiagų cheminės sudėties ir jų stochiometrijos.

Cituotos literatūros sąrašas

1. A.F. Orliukas, *Superjoniniai laidininkai*. (Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2004).
2. A.B. Bykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, S.N. Doroniv, E.A. Genkina, A.K. Ivanov-Shits, I.P. Kondratyuk, B.A. Maksimov, O.K. Mel'nikov, L.N. Muradyan, V.I. Simonov, and V.A. Timofeeva, *Solid State Ionics* **38**, 31–52 (1990).
3. С.Е. Сигарев, *Кристаллография* **37**, 1055–1084 (1992).
4. S.E. Sigaryov, *Solid State Communications* **75** (12), 1005–1007 (1990).
5. А.Ф. Орлюкас, А.К. Жукаускас, А.К. Иванов-Шиц, С.Б. Ауксялис, А.П. Кеженис, В.В. Стяпанкявичюс, Р.А. Мизерис, В.Ф. Микученис, and Р.А. Вайткус, *Lietuvos fizikos rinkinys* **29**, 689–697 (1989).
6. S. Sigariov, V.G. Terziev, and J.-L. Dormann, *Physical review B* **49** (9), 6319–6322 (1994).
7. В.И Михайлов, Б.Н. Маврин, А.К. Иванов-Шиц, and С.Е. Сигарев, *Кристаллография* **37**, 760 (1992).
8. A.S. Andersson, B. Kalska, P. Eyob, D. Aernout, L. Häggströ, and J.O. Thomas, *Solid State Ionics* **140**, 63–70 (2001).
9. T. Suzuki, K. Yoshida, K. Uematsu, T. Kodama, K. Toda, Z.-G. Ye, M. Ohashi, and M. Sato, *Solid State Ionics* **113–115**, 89–96 (1998).
10. K. Yoshikawa, N. Hayakawa, T. Suzuki, K. Uematsu, K. Toda, and M. Sato, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 879–882 (1999).
11. C.M. Burba and R. Frech, *Solid State Ionics* **177**, 1489–1494 (2006).
12. E.R. Losilla, S. Bruque, M.A.G. Aranda, L. Moreno-Real, E. Morin, and M. Quarton, *Solid State Ionics* **112**, 53–62 (1998).
13. M.A. París and J. Sanz, *Phys. Rev. B* **55**, 14270 (1997).
14. P. Maldonado-Manso, M.C. Martín-Sedeño, S. Bruque, J. Sanz, and E.R. Losilla, *Solid State Ionics* **178**, 43–52 (2007).
15. J.E. Iglesias and C. Pecharrómán, *Solid State Ionics* **112**, 309–318 (1998).
16. M. Casciola, U. Constantino, M. Merlini, I.G. Krogh Andersen, and E. Krogh Andersen, *Solid State Ionics* **26**, 229 (1988).
17. M.A. Subramanian, R. Subramanian, and A. Clearfield, *Solid State Ionics* **18 & 19**, 562–569 (1986).
18. M. Šljukic, B. Matkovic, B. Prodic, and S. Šcavnicar, *Croatica Chem. Acta* **39**, 145 (1967).
19. B.E. Taylor, A.D. English, and T. Berzins, *Mat. Res. Bull.* **12**, 171 (1977).
20. M. Catti, S. Stramare, and R. Ibberson, *Solid State Ionics* **123**, 173–180 (1999).
21. M. Catti and S. Stramare, *Solid State Ionics* **136-137**, 489–494 (2000).

22. K. Arbi, M. Ayadi-Trabelsi, and J. Sanz, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 2985–2990 (2002).
23. И.А. Стенина, А.Д. Алиев, Е.В. Антипов, Ю.А. Великодный, А.И. Ребров, and А.Б. Ярославцев, *Журнал неорганической химии* **47** (10), 1573–1580 (2002).
24. I.A. Stenina, I.Yu. Pinus, A.I. Rebrov, and A.B. Yaroslavtsev, *Solid State Ionics* **175**, 445–449 (2004).
25. И.А. Стенина, М.Н. Кислицын, И.Ю. Пинус, И.В. Архангельский, Н.А. Журавлев, and А.Б. Ярославцев, *Журнал неорганической химии* **50** (6), 985–990 (2005).
26. M. Barré, M.P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, E. Suard, and J.L. Fourquet, *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 1011–1019 (2007)
27. M.A. Paris, A. Martínez-Juárez, J.M. Rojo, J.E. Iglesias, and J. Sanz, *Chem. Mater* **9**, 1430–1436 (1997).
28. K. Arbi, M.A. Paris, and J. Sanz, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **110**, 6454–6457 (2006).
29. K. Arbi, J.M. Rojo, and J. Sanz, *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 4215–4218 (2007).
30. E. Kazakevičius, *LiM₂(PO₄)₃, Li₃M₂(PO₄)₃ tipo kietųjų elektrolitų sintezė, struktūra ir Li⁺ jonų pernašos ypatumai. Daktaro disertacija.* (Vilnius, 2004).
31. G. Adachi, N. Imanaka, H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Yasuda, T. Hara, and M. Nagata, United States Patent No 4,985,317 (Jan. 15, 1991).
32. M. Forsyth, S. Wong, K.M. Nairn, A.S. Best, P.J. Newman, and D.R. MacFarlane, *Solid State Ionics* **124**, 213–219 (1999).
33. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **137** (4), 1023–1027 (1990).
34. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Solid State Ionics* **40/41**, 38–42 (1990).
35. K. Arbi, M.G. Lazarraga, D. Ben Hassen Chechimi, M. Ayadi-Trabelsi, J.M. Rojo, and J. Sanz, *Chem. Mater.* **16**, 255–262 (2004).
36. K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, and J. Sanz, *Chem. Matter.* **14**, 1091–1097 (2002).
37. A.S. Best, M. Forsyth, and D.R. MacFarlane, *Solid State Ionics* **136-137**, 339–344 (2000).
38. F.E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, A. Rivera, C. Leon, and J. Santamaria, *Journal of Materials Chemistry* **11**, 3258–3263 (2001).
39. X. Xu, Z. Wen, J. Wu, and X. Yang, *Solid State Ionics* **178**, 29–34 (2007).
40. M. Catti, *Journal of Solid State Chemistry* **156**, 305–312 (2001).
41. R. Sobiestianskas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, E. Kazakevičius, and A. Orliukas, *Materials Science & Engineering B* **76**, 184–192 (2000).

42. Z.-X. Lin, H.-J. Yu, S.-C. Li, and S.-B. Tian, *Solid State Ionics* **31**, 91–94 (1988).
43. Z.-X. Lin, H.-J. Yu, S.-C. Li, and S.-B. Tian, *Solid State Ionics* **18 & 19**, 549–552 (1986).
44. S. Hamdoune, D. Tran Qui, and E.J.L. Schouler, *Solid State Ionics* **18 & 19**, 587–591 (1986).
45. L. Shi-Chun and L. Zu-Xiang, *Solid State Ionics* **9 & 10**, 835–838 (1983).
46. A. Kežionis, E. Kazakevičius, A. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, *Lithuanian Journal of Physics* **41** (4–6), 335–338 (2001).
47. A. Dindune, E. Kazakevičius, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kežionis, and A. Orliukas, *Phosphorus Research Bulletin* **13**, 107–110 (2002).
48. E. Kazakevičius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Orliukas, A. Kežionis, and T. Šalkus, *Solid State Ionics* **176**, 1743–1746 (2005).
49. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Určinskas, E. Kazakevičius, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, and J. Miškinis, *Solid State Ionics* **179**, 159–163 (2008).
50. G.X. Wang, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, and H.K. Liu, *Journal of Power Sources* **124**, 231–236 (2003).
51. S. Wong, P.J. Newman, A.S. Best, K.M. Nairn, D.R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Journal of Materials Chemistry* **8**(10), 2199–2203 (1998).
52. P. Maldonado-Manso, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, M.A.G. Aranda, S. Bruque, F.E. Mouahid, and M. Zahir, *Chem. Mater.* **15**, 1879–1885 (2003).
53. A. Aatiq, C. Delmas, and A. El Jazouli, *Journal of Solid State Chemistry* **158**, 169–174 (2001).
54. H. Aono, M.A. bin Idris, and Y. Sadaoka, *Solid State Ionics* **166**, 53–59 (2004).
55. S.-ch. Li, J.-y. Cai, and Z.-x. Lin, *Solid State Ionics* **28-30**, 1265–1270 (1988).
56. M. Cretin and P. Fabry, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 2931–2940 (1999).
57. P. Maldonado-Manso, M.C. Martín-Sedeño, S. Bruque, J. Sanz, and E.R. Losilla, *Solid State Ionics* **178**, 43–52 (2007).
58. A. Dindune, Z. Kanepe, E. Kazakevičius, A. Kežionis, J. Ronis, and A.F. Orliukas, *J Solid State Electrochem* **7**, 113–117 (2003).
59. A. Dindune, A. Kežionis, Z. Kanepe, R. Sobiestianskas, E. Kazakevičius, and A. Orliukas, in: *Materials Engineering-99, Materials of VIII-th International Baltic Conference*, Kaunas, Lithuania, September 23–24 1999, 22–27.
60. E. Kazakevičius, A. Určinskas, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, *Electrochimica Acta* **51**, 6199–6202 (2006).
61. A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, E. Kazakevičius, A. Kežionis, and A. Orliukas, in: *Materials Engineering & Balttrip, Materials of the X-th*

- International Baltic Conference*, Jurmala, Latvia, September 27–28 2001, 115–119.
62. Y. Hikichi, T. Nomura, Y. Tanimura, and S. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (12), 3594–3596 (1990).
 63. H. Hirai, T. Masui, N. Imanaka, and G. Adachi, *Journal of Alloys and Compounds* **374**, 84–88 (2004).
 64. A.I. Orlova, D.B. Kitaev, N.G. Kazantsev, S.G. Samoilov, V.S. Kurazhkovskaya, and E.N. Vopilina, *Radiochemistry* **44**, 326–331 (2002).
 65. Y. Zhang and H. Guan, *Journal of Crystal Growth* **256**, 156–161 (2003).
 66. Y. Inaguma, T. Katsumata, M. Itoh, Y. Morii, and T. Tsurui, *Solid State Ionics* **177**, 3037–3044 (2006).
 67. O. Bohnké, J.C. Badot, and J. Emery, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 7571–7584 (2003).
 68. J.L. Fourquet, H. Duroy, and M.P. Crosnier-Lopez, *Journal of Solid State Chemistry* **127**, 283–294 (1996).
 69. O. Bohnke, J. Emery, and J.-L. Fourquet, *Solid State Ionics* **158**, 119–132 (2003).
 70. O. Bohnke, *Solid State Ionics* **179**, 9–15 (2008).
 71. J. Emery, O. Bohnke, J.L. Fourquet, J.Y. Buzaré, P. Florian, and D. Massiot, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 523–539 (2002).
 72. O. Bohnke, J. Emery, A. Veron, J.L. Fourquet, J.Y. Buzare, P. Florian, and D. Massiot, *Solid State Ionics* **109**, 25–34 (1998).
 73. J. Emery, J.Y. Buzare, O. Bohnke, and J.L. Fourquet, *Solid State Ionics* **99**, 41–51 (1997).
 74. D. Mazza, S. Ronchetti, O. Bohnké, H. Duroy, and J.L. Fourquet, *Solid State Ionics* **149**, 81–88 (2002).
 75. O. Bohnke, in: *8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (8ISSFIT), Book of Abstracts*, 23–27 May 2007, Vilnius, Lithuania, 58.
 76. N. Inoune and Y. Zou, *Solid State Ionics* **176**, 2341–2344 (2005).
 77. D. Bingham, P.W. Tasker, and A.N. Cormack, *Philosophical Magazine A* **60**, 1–14 (1989).
 78. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, and L. Gauckler, *Journal of the European Ceramic Society* **12**, 87–96 (1993).
 79. M. Gödickemeier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L. Gauckler, H. Heinrich, P. Schwander, G. Kostorz, H. Hofmann, O. Frei, *J. Mater. Res.* **9**, 1228–1240 (1994).
 80. A. Orliukas, B. Heeb, B. Michel, K. Sasaki, P. Bohac, and L.J. Gauckler, in: *Euro-Ceramics II. Electroceramics and Ceramics for Special Applications*, Vol. 3, ed. G. Ziegel and H. Hausner (Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., Köln, 1990) pp. 2131–2136.
 81. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, K. Kohno, T. Kamiharai, *Journal of Materials Science Letters* **8**, 198–200 (1989).

82. P. Duran, P. Recio, J.R. Jurado, C. Pascual, M.T. Hernandez, C. Moure, *Journal of Materials Science* **24**, 717–725 (1989).
83. P. Duran, P. Recio, J.R. Jurado, C. Pascual, F. Capel, C. Moure, *Journal of Materials Science* **24**, 708–716 (1989).
84. S.P.S. Badwal, J. Drennan, *Journal of Materials Science* **24**, 88–96 (1989).
85. G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2935–2940 (2007).
86. K. Sasaki, A. Orliukas, P. Bohac, and L.J. Gauckler, in: *Euro-Ceramics II. Electroceramics and Ceramics for Special Applications*, Vol. 3, ed. G. Ziegel and H. Hausner (Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., Köln, 1990) pp. 2185–2190.
87. M. Yashima, S. Kobayashi, and T. Yasui, *Solid State Ionics* **177**, 211–215 (2006).
88. G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, and E. Quartarone, *Solid State Ionics* **176**, 1505–1512 (2005).
89. P. Sarkar, P.S. Nicholson, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 197–206 (1989).
90. T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, and H. Arai, *Solid State Ionics* **35**, 285–291 (1989).
91. Y.S. Zhen, S.J. Milne, and R.J. Brook, *Science of Ceramics* **14**, 1025–1030 (1988).
92. R.-Q. Liu, Y.-H. Xie, J.-D. Wang, Z.-J. Li, and B.-H. Wang, *Solid State Ionics* **177**, 73–76 (2006).
93. C. Xia and M. Liu, *Solid State Ionics* **144**, 249–255 (2001).
94. U. Nigge, H.-D. Wiemhöfer, E.W.J. Römer, H.J.M. Bouwmeester, and T.R. Schulte, *Solid State Ionics* **146**, 163–174 (2002).
95. T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176**, 663–668 (2005).
96. G. Brauer and H.Z. Gradinger, *Anorg. Allg. Chem.* **276**, 209 (1954).
97. C. Xia and M. Liu, *Solid State Ionics* **152–153**, 423–430 (2002).
98. A. Orliukas, A. Žukauskas, A. Ivanov-Shits, S. Aukselis, A. Kežionis, V. Stepankevičius, V. Mikučionis, and R. Vaitkus, *Lietuvos fizikos rinkinys* **29**, 689–698 (1989).
99. A. Orliukas, R. Vaitkus, A. Kežionis, and S. Aukselis, *Solid State Ionics* **40/41**, 158–161 (1990).
100. A. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepė, E. Kazakevičius, A. Kežionis, J. Ronis, and R. Sobiestianskas, in: *Intertational Conference “Solid State Chemistry 2000”, Book of Abstracts*, Prague, Czech Republic, September 3–8 2000, 301–305.
101. K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, Sh. Kondo, and M. Watanabe, *Solid State Ionics* **139**, 241–247 (2001).
102. A. Kežionis, A. Orliukas, A. Dindune, and Z. Kanepė, *Lithuanian Journal of Physics* **38** (3), 298–301 (1998).

103. R. Sobiestianskas, A. Kežionis, E. Kazakevičius, A. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, *Lithuanian Journal of Physics* **40** (1–3), 183–188 (2000).
104. N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.P. Stepanov, and A.L. Buzlukov, *Ionics* **14**, 303–311 (2008).
105. A.S. Best, P.J. Newman, D.R. MacFarlane, K.M. Nairn, S. Wong, and M. Forsyth, *Solid State Ionics* **126**, 191–196 (1999).
106. Э. Казакиявичюс, А. Диндуне, З. Канепе, И. Ронис, Т. Шалкус, А. Кеженис, and А.-Ф. Орлюкас, in: *6-е совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Программы и тезисы докладов*, Черногаловка, 18–20 июня 2002, 50.
107. A.F. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Šalkus, E. Kazakevičius, and A. Kežionis, *Materials Science (Medžiagotyra)* **8** (4), 465–468 (2002).
108. A.F. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Šalkus, E. Kazakevičius, and A. Kežionis, in: *XIth International Baltic Conference “Materials Engineering & Tribology’ 2002”, Abstracts of Papers*, Kaunas, Lithuania, November 14–15 2002, 17–18.
109. E. Kazakevicius, T. Salkus, A. Kezionis, and A. Orliukas, in: *12th General Conference of the European Physical Society EPS-12 Trends in Physics*, Budapest, Hungary, 26–30 August 2002, 219.
110. E. Kazakevičius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Orliukas, A. Kežionis, and T. Šalkus, in: *7th ISSFIT International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*, Bled, Slovenia, 5–9 May 2004, 41–42.
111. E. Kazakevičius, T. Šalkus, T. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, A. Orliukas, and A. Kežionis, in: *35-oji jubiliejinė Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Programa ir pranešimų tezės*, Vilnius, 2003 m. birželio 12–14, 170.
112. E. Kazakevičius, T. Šalkus, J. Miškinis, A. Orliukas, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, *Lithuanian Journal of Physics* **43** (4), 303–308 (2003).
113. A. Orliukas, J. Sinius, V. Kazlauskienė, and A. Kežionis, *Materials Science (Medžiagotyra)* **8** (1), 65–67 (2002).
114. X.-X. Xu, Z.-Y. Wen, Z.-H. Gu, and Z.-X. Lin, *Materials Letters* **58**, 3428–3431 (2004).
115. X. Xu, Z. Wen, Z. Gu, X. Xu, and Z. Lin, *Solid State Ionics* **171**, 207–213 (2004).
116. T. Šalkus, in: *III-oji studentų mokslinė konferencija „Laisvieji skaitymai 2001”, Programa ir pranešimų tezės*, Vilnius, 2001 m. balandžio 27 d., 28.
117. A. K. Ivanov-Schitz, in: *8th International Meeting “Fundamental Problems of Solid State Ionics”, Proceeding of Meeting*, Chernogalovka, Russian Federation, June 13–16 2006, 38.

118. E. Kazakevičius, A. Určinskas, B. Bagdonas, A. Kežionis, A.F. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, *Lithuanian Journal of Physics* **45** (4), 267–272 (2005).
119. A.F. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, B. Bagdonas, and A. Kežionis, *Electrochimica Acta* **51**, 6194–6198 (2006).
120. E. Kazakevičius, A.F. Orliukas, A. Kežionis, L. Jucius, A. Dindune, Z. Kanepe, and J. Ronis, *Materials Science (Medžiagotyra)* **10** (4), 363–365 (2004).
121. T. Esaka, Y. Kobayashi, H. Obata, and H. Iwahara, *Solid State Ionics* **34**, 287–291 (1989).
122. J. Emery, O. Bohnke, J.L. Fourquet, J.Y. Buzaré, P. Florian, and D. Massiot, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10401–10417 (1999).
123. O. Bohnke, C. Bohnke, and J.L. Fourquet, *Solid State Ionics* **91**, 21–31 (1996).
124. Cl. Bohnke and J.-L. Fourquet, *Electrochimica Acta* **48**, 1869–1878 (2003).
125. Cl. Bohnke, B. Regrad, F. Le Berre, J.-L. Fourquet, and N. Randrianantoandro, *Solid State Ionics* **176**, 73–80 (2005).
126. Ю.Я. Гуревич, *Твердые электролиты*. (Наука, Москва, 1986).
127. A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, and L.J. Gauckler, in: *Proceedings of the 14th. Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion Mixed Conductors*, 1993, Roskilde, Denmark, 369–374.
128. P. Bohac, A. Orliukas, K. Sasaki, M. Gödickemeier, and L.J. Gauckler, in: *Proceedings of the 5th IEA Workshop*, 2–4 March 1993, Jülich, Germany, 27–45.
129. A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **72**, 35–38 (1994).
130. P. Bohac, A. Orliukas, K. Sasaki, and L.J. Gauckler, in: *Solid State Ionic Materials, Proceedings of the 4th Asian Conference on Solid State Ionics*, 2–6 August 1994, Kuala Lumpur, Malaysia, 155–160.
131. T. Kudo and K. Fueki, *Solid State Ionics* (Kodansha VCH, 1990).
132. A. Orliukas, K. Sasaki, P. Bohac, and L.J. Gauckler, in: *Proceedings of the second international symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, 2-5 July 1991, Athens, Greece, 377–385.
133. R.P. Ingel and D. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 325 (1986).
134. G. Laukaitis, J. Dudonis, O. Liukpetrytė, A.F. Orliukas, and D. Milčius, *Lithuanian Journal of Physics* **47** (4), 465–470 (2007).
135. A. Orliukas, A. Kežionis, K. Paulavicius, L.J. Gauckler, K. Sasaki, and P. Bohac, *Systems with Fast Ionic Transport – IV* **39–40**, 223–225 (1994).
136. A. Pimenov, J. Ullrich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, and C.H. Rüscher, *Solid State Ionics* **109**, 111–118 (1998).

137. T. Šalkus and E. Kazakevičius, in: *8-osisos Lietuvos jaunuju mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“ medžiaga*, 2005 m. balandžio 8, Vilnius, Lietuva, 95–98.
138. S.P.S. Badwal, *Journal of Materials Science Letters* **6**, 1419–1421 (1987).
139. S.P.S. Badwal and J. Drennan, *Journal of Materials Science* **22**, 3231–3239 (1987).
140. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **131**, 79–96 (2000).
141. Zhonghe Bi, Mojie Cheng, Yonglai Dong, Hejin Wu, Yunchuan She, and Baolian Yi, *Solid State Ionics* **176**, 655–661 (2005).
142. K. Sasaki, M. Gödickemeier, P. Bohac, A. Orliukas, and L.J. Gauckler, in: *SOFC Materials, Process Engineering and Electrochemistry, Proceedings of 5th IEA Workshop*, 2–4 March 1993, Jülich, Germany, 187–206.
143. A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, and D. Stöver, *Solid State Ionics* **176**, 1341–1350 (2005).
144. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, and T. Maruyama, *Solid State Ionics* **132**, 253–260 (2000).
145. J. Kong, K. Sun, D. Zhou, N. Zhang, J. Mu, and J. Qiao, *Journal of Power Sources* **166**, 337–342 (2007).
146. B. Rösch, H. Tu, A.O. Störmer, A.C. Müller, and U. Stimming, *Solid State Ionics* **175**, 113–117 (2004).
147. J.W. Fergus, *Solid State Ionics* **177**, 1529–1541 (2006).
148. O.H. Kwon and G.M. Choi, *Solid State Ionics* **177**, 3057–3062 (2006).
149. S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun, J. Moon, J. Kim, and H.-W. Lee, *Solid State Ionics* **177**, 931–938 (2006).
150. T. Šalkus, U.P. Mucke, L.J. Gauckler, J. Dudonis, G. Laukaitis, V. Kunigėlis, V. Jonkus, A. Kežionis, and A.F. Orliukas, in: *8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (8ISSFIT), Book of Abstracts*, 23–27 May 2007, Vilnius, Lithuania, 49.
151. T. Matsui, M. Inaba, A. Mineshige, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176**, 647–654 (2005).
152. S.H. Chan, X.J. Chen, and K.A. Khor, *Solid State Ionics* **158**, 29–43 (2003).
153. D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, D.P. Fagg, V.V. Kharton, and J.R. Frade, *Solid State Ionics* **176**, 2799–2805 (2005).
154. D.P. Fagg, J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V.V. Kharton, and J.R. Frade, *Electrochimica Acta* **48**, 1023–1029 (2003).
155. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **131**, 79–96 (2000).

156. J.H. Joo and G.M. Choi, *Solid State Ionics* **177**, 1053–1057 (2006).
157. G.J. La O, J. Hertz, H. Tuller, and Y. Shao-Horn, *Journal of Electroceramics* **13**, 691–695 (2004).
158. M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, L. Dessemond, and P. Stevens, *Journal of Power Sources* **133**, 214–222 (2004).
159. A.A.E. Hassan, N.H. Menzler, G. Blass, M.E. Ali, H.P. Buchkremer, and D. Stöver, *Adv. Eng. Mater.* **4** (3), 125 (2002).
160. W.G. Wang and M. Mogensen, *Solid State Ionics* **176**, 457–462 (2005).
161. D. Beckel, U.P. Muecke, T. Gyger, G. Florey, A. Infortuna, and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **178**, 407–415 (2007).
162. N.L. Petrova, R.V. Todorovska, and D.S. Todorovsky, *Solid State Ionics* **177**, 613–621 (2006).
163. J.L.M. Rupp and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **177**, 2513–2518 (2006).
164. K. Wetzing and D. Schulze, *In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research*. (Akademie Verlag, Berlin, 1995).
165. K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*. (Steinkopff Verlag, Darmstadt, Springer-Verlag, New York, 1991).
166. А. Задерна, *Методы анализа поверхностей*. (Мир, Москва, 1979).
167. Д. Бриггса and М. П. Сиха, *Анализ поверхности методами оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. (Мир, Москва, 1987).
168. J.E. Castle and A.M. Salvi, *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films* **19**, 1170 (2001).
169. J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems*. (John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, 1987).
170. D.P. Almond, A.R. West, and R.J. Grant, *Solid State Communications* **44** (8), 1277–1280 (1982).
171. D.P. Almond, G.K. Duncan, and A.R. West, *Solid State Ionics* **8**, 159–164 (1983).
172. D.P. Almond and A.R. West, *Nature* **306**, 456–457 (1983).
173. D.P. Almond and A.R. West, *Solid State Ionics* **23**, 27–35 (1987).
174. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*. (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996).
175. А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин, *Ионика твердого тела. Том I*. (Издательство Санкт-Петербургского университета, Санкт-Петербург, 2000).
176. W. Bogusz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Kezionis, R. Sobiestianskas, E. Kazakevicius, and A. Orliukas, *Phys. Stat. Sol. A* **183** (2), 323–330 (2001).

177. E. Kazakevicius, in: *International Workshop on "Ion Dynamics and Relaxation in Ion Conducting Disordered Solids"*, 26–29 Mars 2007, Le Mans, France.
178. S.B. Adler, *Journal of The Electrochemical Society* **149** (5), E166–E172 (2002).
179. A.F. Orliukas, A. Kezionis, and E. Kazakevicius, *Solid State Ionics* **176**, 2037–2043 (2005).
180. J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I.P. Herman, *Phys. Rev. B* **64**, 245407 (2001).
181. L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Galtayries, A. Bessière, and P. Dorenbos, *J. Appl. Phys.* **95**, 7731 (2004).
182. S. Sameshima, Y. Hirata, and Y. Ehira, *J. Alloys Compounds* **408–412**, 628 (2006).
183. H.G. Lee, D. Lee, S. Kim, S.G. Kim, and C. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1202 (2005).
184. A. Verma, A.K. Bakhshi, and S.A. Agnihotry, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 1640 (2006).
185. Y. Kobayashi and Y. Fujiwara, *J. Alloys Compounds* **408–412**, 1157 (2006).
186. F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, and S.-W. Chan, *Surf. Sci.* **563**, 74 (2004).
187. M.A. Henderson, C.L. Perkins, M.H. Engelhard, S. Thevuthasan, and C.H.F. Peden, *Surf. Sci.* **526**, 1 (2003).
188. D. Bregiroux, S. Lucasa, E. Championa, F. Audubertb, and D. Bernache-Assollanta, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 279–287 (2006).
189. A. Hashibon, S. Raz, and I. Riess, *Solid State Ionics* **149**, 167 (2002).